

Spektroskopische und mikroskopische Untersuchungen zur Bildung von Siliciumoxidschichten aus einem zweistufigen Plasmaverfahren

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
M. Sc. Lisa Wurlitzer
geb. Lehnecke

aus Schwerin

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
19.10.2020

Dekan:

Prof. Dr.-Ing. habil. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. rer. nat. Diethelm Johannsmann

Betreuer:

apl. Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Maus-Friedrichs

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber

Dissertation Technische Universität Clausthal, 2020

*Man kann Dir den Weg weisen,
aber gehen musst Du ihn selbst.*

Bruce Lee

Für meinen Mann.

Michel Wurlitzer

Und meine Söhne,

Linus und Theo

Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren von 2015 bis 2020 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien und am Clausthaler Zentrum für Materialtechnik an der Technischen Universität Clausthal. Sie wurde im Rahmen der Bearbeitung des Forschungsprojektes der Deutschen Physikalischen Gesellschaft unter dem Geschäftszeichen WE 2331/18-1 und MA 1893/23-1 zusammen mit dem Institut für Mechanische Verfahrenstechnik angefertigt. Das Thema des Forschungsprojektes ist die *Homogene Beschichtung von Aerosol-Nanopartikeln in einem kalten Plasma bei Atmosphärendruck*.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne einige Personen, denen ich auf diesem Wege besonders danken möchte. Mein besonderer Dank geht an Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Maus-Friedrichs für die Betreuung dieser Arbeit, besonders aber für das Vertrauen und die hilfreiche Unterstützung. Durch Ratschläge, Diskussionen, Ideen und die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts war es erst möglich, dass die Arbeit in dieser Form vorliegt.

Ich danke Prof. Alfred Weber für die Übernahme des Korreferats und die Betreuung des gemeinsamen Forschungsprojektes.

Ich möchte mich bei der gesamten Arbeitsgruppe für die angenehme und hilfsbereite Atmosphäre bedanken. Besonderer Dank geht dabei an Dr. Maria Sonnenberg für die zahlreichen Ideen aber vor allem für die aufbauenden Worte. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht zu Papier gekommen. Ebenso danke ich Dr. Oliver Höfft für das Ertragen der vielen Fragen und die endlosen Erörterungen. Dr. Cornelia Strauß und Philipp Moritz möchte ich für die gute Stimmung danken. Bei Aaron Arendt, Philipp Moritz und Simon Homann bedanke ich mich für die tatkräftige Unterstützung bei den Messungen und Arbeiten im Labor.

Mein Dank geht ebenso an Dr. Patrick Post für die gemeinsame Arbeit am Forschungsprojekt. Ebenso danke ich der gesamten Werkstatt des Instituts für Energieforschung und physikalische Technologien für ihre Hilfsbereitschaft.

Meiner Freundin Tabea Bodlien danke ich für die gemeinsamen Jahre in Clausthal. Mit Dir wurde gelacht, geweint, gefeiert und gefreut. Vom ersten Tag an der Universität hast du mich geleitet und in jeder Höhe und Tiefe zu mir gestanden.

Bei meinen Eltern möchte ich mich für alles bedanken, was ihr mir je gelehrt habt. Ohne euch, wäre ich heute nicht die, die ich bin. Ihr habt mir geholfen auf eigenen Beinen zu stehen und mir den Weg bereitet, den ich nun gehen kann.

Ein großer Dank geht an meine Söhne Linus und Theo für euer Lächeln, eure Freude und Liebe.

Zu Letzt bedanke ich mich bei meinem Mann Dr. Michel Wurlitzer. Deine Liebe und unermüdliche Unterstützung haben mich auf meinem Weg so weit gebracht. Du ermutigst mich stets mehr aus mir heraus zu holen, als ich selber von mir erwartet hätte. Ich danke dir für deine endlose Kraft und Liebe. Ich danke dir!

Verzichtserklärung

Alle genannten Marken- und Warenzeichen, auch durch Rechte Dritter geschützte Eigentümer, unterliegen dem jeweiligen Kennzeichenrecht und sind in Besitz der im Fließtext jeweils bei Erstnennung angeführten Unternehmen. Der Autor dieser Publikation beabsichtigt in keiner Weise, durch Nennung der geschützten Namen sich deren Rechte oder Besitzverhältnisse in irgendeiner Form zu bemächtigen oder diese zu verändern. Auch ohne die zur Verbesserung der Lesbarkeit nach erster Nennung unterlassenen Kennzeichnung mit Marken- und Warenzeichen oder die Abwandlung des Produktnamens für produktbezogene Begriffe bleiben die Besitz- und Rechtsverhältnisse der Produkte unangetastet.

Zusammenfassung

Zum Schutz von Oberflächen werden heutzutage dünne Schichten von nur wenigen Nanometern bis einigen Mikrometern aufgebracht. Siliciumdioxid wird dabei häufig aufgrund der Vielseitigkeit eingesetzt. Wie auch das zu beschichtende Material vielseitig in dessen Eigenschaften ist, muss dementsprechend auch der Beschichtungsprozess sein. Im Bereich der SiO_2 -Beschichtung hinterlassen die bisherigen mitunter aufwendigen Verfahren meist ungewollte Rückstände in der Beschichtung zurück. So kommt es bei der plasma-unterstützten chemischen Gasphasenabscheidungen (PECVD) von Organosilicium-Verbindungen zu organischen Verunreinigungen mit teilweise polymerartigen Strukturen. Um diese Rückstände zu vermeiden kann Silan im PECVD-Verfahren verwendet werden. Dieses bildet in Verbindung mit Sauerstoff in einer stark exothermen Reaktion SiO_2 . In dieser Dissertation wird ein neuartiges Verfahren zur Abscheidung von Siliciumoxid-Schichten mittels eines PECVD-Verfahrens unter der Verwendung von Silan betrachtet. Die explosionsartige Reaktion wird durch eine räumliche und zeitliche Trennung der Reaktionsgase in einem zweistufigen Verfahren verhindert. Im ersten Prozessschritt wird eine Siliciumnitrid-Schicht auf das Substrat mittels eines SiH_4/N_2 -Gasgemisches bei Raumtemperatur durch Zündung einer dielektrisch behinderten Entladung aufgebracht. Diese Beschichtung wird im zweiten Prozessschritt durch die Zündung von sauerstoffhaltigen Plasma zu SiO_2 oxidiert. Gegenstand dieser Dissertation ist die spektroskopische Analyse mittels Röntgenphotoelektronen- und Valenzbandspektroskopie der einzelnen Prozessschritte in Abhängigkeit der gewählten Prozessparameter des Partialdruckes, der Behandlungsdauer und der Entladungscharakteristik. Des Weiteren wird die Abhängigkeit von der Sauerstoffquelle für die Oxidation und der Einfluss dieser Parameter auf die Oberflächenmorphologie betrachtet. Schlussendlich kann anhand dieser Untersuchungen auf ein Oxidationsmechanismus der abgeschiedenen Siliciumnitrid-Schicht geschlossen werden. Hierbei handelt es sich um einen diffusionskontrollierten Substitutionsprozess der Stickstoffatome durch Sauerstoffatome. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stellt dabei die Diffusion der Sauerstoffatome durch die sich aufbauende Siliciumdioxid-Schicht dar. Dieser Prozess resultiert in einem drei-Schicht-Aufbau, wobei die oberste Schicht weitestgehend aus stöchiometrischen SiO_2 mit teilweise Einlagerungen von Stickstoff besteht. Es folgen Siliciumoxinitride als Übergangsschicht. Die unterste Schicht, welche sich direkt auf dem Substrat befindet, besteht aus Siliciumnitrid. Hinzu können optimale Einstellungen des Verfahrens abgegeben werden. Mit diesen kann eine weitestgehend stöchiometrische Schicht aus SiO_2 von 8-10 nm auf ein oxidisches Substrat aufgebracht werden.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis verwendeter Variablen	IX
Verzeichnis verwendeter Abkürzungen	XI
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Das Plasma	3
2.1.1 Dielektrisch behinderte Entladungen	4
2.2 Dünne Schichten	7
2.2.1 Dünnschichtbeschichtungsmethoden	7
2.3 Plasmabasierte SiO ₂ -Beschichtungen	13
2.3.1 Siliciumnitridbeschichtung aus Silan	14
2.3.2 Oxidation von Siliciumnitridbeschichtungen	16
3 Analysemethoden	19
3.1 Spektroskopische Methoden	19
3.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie	19
3.1.2 Valenzbandspektroskopie	28
3.2 Mikroskopische Methoden	33
3.2.1 Konfokale Laserrastermikroskopie	33
3.2.2 Rasterkraftmikroskopie	34
4 Probenpräparation	37
4.1 Apparatives	37
4.2 Beschichtungsmethodik	41
5 Referenzmessungen	43
5.1 Titan	43
5.1.1 Mikroskopische Messungen	43
5.1.2 Spektroskopische Messungen	46
5.2 HOPG	51
5.2.1 Mikroskopische Messungen	51
5.2.2 Spektroskopische Messungen	52

6	Das Zwei-Stufen Beschichtungsverfahren	55
6.1	Mikroskopische Betrachtungen	55
6.2	Spektroskopische Betrachtungen	61
6.2.1	Nitridbeschichtung im Silanplasma	63
6.2.2	Oxidation von nitrid-haltigen Beschichtungen	66
6.3	Valenzspektroskopische Betrachtungen	69
7	Substrateinflüsse auf die Schichtabscheidung	71
8	Äußere Einflüsse auf die Schichtabscheidung	75
8.1	Partialdruckveränderungen	75
8.1.1	Mikroskopische Betrachtungen	76
8.1.2	Spektroskopische Betrachtungen	79
8.2	Auswirkungen erhöhter Plasmabehandlungszeiten	87
8.2.1	Mikroskopische Betrachtungen	87
8.2.2	Spektroskopische Betrachtungen	90
8.3	Einfluss der Sauerstoffquelle der plasmaunterstützten Oxidation	99
8.3.1	Mikroskopische Betrachtungen	99
8.3.2	Spektroskopische Betrachtungen	101
8.4	Entladungscharakteristik	111
8.4.1	Mikroskopische Betrachtungen	111
8.4.2	Spektroskopische Betrachtungen	113
9	Zusammenfassung	123
	Abbildungsverzeichnis	125
	Tabellenverzeichnis	129
	Anhang	131
	Literaturverzeichnis	139

Verzeichnis verwendeter Variablen

Variable	Erklärung	Einheit
A_O	Oberfläche	m^2
ΔE_a	Linienverbreiterung des Analysators	eV
D_e	Detektoreffizienz	-
D_M	Atomzahldichte Metall	$1/\text{m}^3$
D_O	Atomzahldichte Oxid	$1/\text{m}^3$
d	Schichtdicke	nm
E	Ladungsdifferenz	eV
ΔE	Auflösungsvermögen HKA	eV
ΔE_n	natürliche Linienbreite	eV
ΔE_p	Linienverbreiterung der Röntgenquelle	eV
E^*	Anregungsenergie	eV
E_B	Bindungsenergie	eV
E_f	Ferminiveau	eV
E_{kin}	kinetische Energie	eV
E_v	Energie Vakuumniveau	eV
F_x	durchschnittlicher Photonenfluss der Photoelektronenlinie	$\mu\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$
f	Intensitätsanteil ohne Verluste	willk. Einheit
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
$h\nu$	Röntgenphotonenenergie	eV
I	Intensität	willk. Einheit
I_d	Peakintensität Substrat nach Beschichtung	willk. Einheit
I_M	Peakintensität Metall	willk. Einheit
I_O	Peakintensität Oxid	willk. Einheit
I_0	Peakintensität Substrat ohne Beschichtung	willk. Einheit

Verzeichnis verwendeter Variablen

Variable	Erklärung	Einheit
j	Gesamtdrehimpuls	-
l	Bahndrehimpuls	-
λ	mittlere freie Weglänge	nm
λ_{in}	inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen	nm
N	Atomzahldichte	$1/\text{cm}^3$
N_i	Atomzahldichte aller Elemente	$1/\text{cm}^3$
$\Delta\Omega$	Akzeptanzwinkel Halbkugelanalysator	$^\circ$
Φ_P	Austrittsarbeit Probe	eV
Φ_s	Austrittsarbeit Spektrometer	eV
φ_0	Trajektorenpotential	V
φ_1	Halbkugelpotential	V
R_1	Halbkugelradius	m
R_0	Trajektorenradius	m
R_q	Oberflächenrauheit	μm
S_q	mittlere quadratische Rauheit	nm
T	Transmissionsfunktion des Analysators	-
T_e	Elektronentemperatur	K
T_i	Ionentemperatur	K
θ	Winkel zwischen Probennormalen und Detektionsebene	$^\circ$
$d\sigma_x/d\Omega$	differentieller Wirkungsquerschnitt	
	Photoionisation der Photoelektronenlinie	-
x	beliebiges chemisches Element	

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AD	Augerabregung, (engl. Auger Deexcitation)
AFM	Rasterkraftmikroskopie
BE	Bindungsenergie
CLSM	Konfokales Laser Raster Mikroskop
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition)
DBE	Dielektrisch behinderte Entladung
engl.	englisch
FWHM	Halbwertsbreite
HKA	Halbkugelanalysator
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
HOPG	graphitartiger Kohlenstoff (engl. highly ordered pyrolytic graphite)
MIES	Metastabilenspektroskopie
OMCTS	Octamethylcyclotetrasiloxan
PECVD	Plasma unterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. plasma enhanced chemical vapor deposition)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. Physical vapor deposition)
SEV	Sekundär-Elektronen-Vervielfacher
rel.	relativ
RT	Resonanter Transfer
TEOS	Tetraethylothsilicat
TMS	Tetramethylsiloxan
Tsd.	Tausend
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
willk.	willkürlich
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

1 Einleitung

Der Schutz der Materialoberflächen vor physikalischen und chemischen Einflüssen steht heutzutage im Fokus in vielen Bereichen. Dafür wird häufig eine wenige Nanometer bis Mikrometer dünne Schicht benötigt. Ein vielseitig einsetzbares Beschichtungsmaterial stellt SiO_2 dar. Es findet Anwendung im den Bereichen des Korrosions-, Kratz- und Abrasionsschutzes [111] und wirkt als Stabilisator in Phasenumwandlungs- und Sinterprozessen [138]. SiO_2 ist dabei unauffällig und weist optisch keinen Unterschied zum nicht beschichteten Material auf. Neben diesen Anwendungen können dünne Schichten von SiO_2 durch ihren inerten Charakter auch ungewollte Reaktionen in medizinischen Produkten, wie beispielsweise TiO_2 -Nanopartikel in Sonnencremes, unterdrücken. Diese werden aufgrund ihrer starken UV-adsorbierenden Wirkung eingesetzt [82]. Jedoch weisen sie auch zytotoxische Eigenschaften auf [82], welche durch eine SiO_2 -Beschichtung der Partikel unterdrückt werden können.

Die Auswahl des Beschichtungsprozesses ist abhängig vom zu beschichtenden Material, weshalb eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren existieren. Im Bereich der SiO_2 -Beschichtungen werden zum einen Sol-Gel- [65] und Pyrolyseverfahren [159] verwendet. Die Verfahren sind aufwendig und hinterlassen meist ungewollte Rückstände [133]. Zum anderen finden plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidungen (PECVD) von Organosiliciumverbindungen wie Tetraethylorthosilicat (TEOS) [107, 41, 44] und Hexamethyldisiloxan (HMDSO) [85, 106] zahlreiche Verwendung. Die resultierenden Dünnschichten weisen jedoch organische Verunreinigungen auf und es zeigt sich teilweise sogar eine polymerartige Struktur ähnlich der Siloxane [134].

Ein weiteres Verfahren zur Abscheidung von stöchiometrischen SiO_2 ist der PECVD-Prozess mit silanhaltigen Precursorgasen und sauerstoffhaltigen Komponenten [26]. Die größte Herausforderung stellt dabei die explosionsartige Umsetzung des Silans mit Sauerstoff zu SiO_2 dar. Um diese Reaktion weitestgehend kontrollierbar zu halten, werden weniger reaktive sauerstoffhaltige Gase wie CO_2 und N_2O verwendet [122, 124]. Hierbei kommt es jedoch ebenso zur Bildung von Rückständen [18, 181].

In dieser Arbeit wird ein neuartiges Verfahren betrachtet, bei welchem es möglich ist mit Silan und Sauerstoff bei Raumtemperatur eine SiO_2 -Dünnschicht mittels einer dielektrisch behinderten Entladung abzuschneiden. Dafür werden die Reaktionsgase räumlich und zeitlich in einem Zwei-Stufen-Prozess von einander getrennt, wodurch eine explosionsartige Reaktion der Gase ausgeschlossen werden kann. In der ersten Stufe wird mittels SiH_4/N_2 -Plasma eine Siliciumnitridschicht auf das Substrat aufgebracht.

1 Einleitung

In der zweiten Stufe wird diese im sauerstoffhaltigen Plasma oxidiert wodurch sich Siliciumdioxid bildet.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Analyse der gebildeten Schichten in den einzelnen Prozessschritten in Abhängigkeit von verschiedenen Prozessparametern. Die Zusammensetzungen in den einzelnen Stufen werden in Abhängigkeit vom Druck, Behandlungsdauer und Entladungscharakteristik der dielektrisch behinderten Entladung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Zusätzlich erfolgt die Betrachtung der Abhängigkeit der Oxidation der Siliciumnitridschicht von der Sauerstoffquelle. Die resultierenden abgeschiedenen Beschichtungen werden in ihrer Oberflächenmorphologie mittels Rasterkraftmikroskop und konfokaler Mikroskopie betrachtet. Schlussendlich soll es möglich werden anhand der Betrachtungen Rückschlüsse auf den Abscheide- und Oxidationsprozess ziehen und damit den Beschichtungsprozess optimieren zu können.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Das Plasma

In den letzten hundert Jahren rückten Plasmen in den Fokus der Forschung. Im Jahr 1929 wird der Begriff erstmals von Tonks und Langmuir verwendet. Dabei wird es als das Innere eines leuchtenden Gases beschrieben, welches durch elektrische Entladung ionisiert wird [162]. Heutzutage ist über das Plasma deutlich mehr bekannt. In der allgemeinen Literatur über Plasmen wird es als ein makroskopisch neutrales Gas, welches aus freien Elektronen, ionisierten Molekülen und Atomen besteht und elektrisch leitfähig ist, definiert [14]. Häufig wird auch der Begriff des vierten Aggregatzustandes gewählt [52]. Bittencourt [14] beschreibt den Phasenübergang zum Plasma wie folgt. Dieser findet bei Erhöhung der thermischen Energie einer Substanz statt. Wird die Bindungsenergie überschritten ist der gasförmige Zustand erreicht. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis zum Überschreiten der Bindungsenergie, kommt es durch Stöße der Teilchen untereinander zur Ionisation und es entsteht das Plasma. Im Labor kann ein Plasma am einfachsten über eine Gasentladung gezündet werden. Dabei wird das zu ionisierende Gas einem elektrischen Feld ausgesetzt, welches die freien Elektronen zu hoher Energie beschleunigt. Bei ausreichend hoher Energie kommt es zur Ionisation. Nach Abschalten des elektrischen Feldes nimmt der Ionisationsgrad durch Rekombinationsprozesse stark ab, was zu einem Zusammenbrechen der Entladung führt.

Weiterführende Literatur teilt das Plasma in zwei Kategorien ein [53, 71]. Zum einen in *thermisches Plasma*, wobei die Elektronentemperatur T_e ungefähr der Ionentemperatur T_i entspricht. Hierbei können Temperaturen von bis zu 10^7 K erreicht werden. Zum anderen in *nicht-thermisches Plasma*, wobei T_e deutlich höhere Werte erreicht als T_i . Begründet ist dies darin, dass die hochenergetischen Elektronen deutlich leichter sind als die Ionen und nur einen geringen Teil ihrer Energie durch Stöße an die Ionen übertragen. In einem nicht-thermischen Plasma nimmt T_i Werte um 300 K an und T_e kann bis zu 10^4 K erreichen. Sie entstehen bei Glimmentladungen mit geringen Drücken, Koronaentladungen und bei dielektrisch behinderten Entladungen. Die Temperaturdifferenz zwischen den Elektronen und Ionen ist proportional zu dem Verhältnis von elektrischem Feld zum Druck. Dieses lässt eine Aussage zu, ob sich ein Plasma im lokal thermischen Gleichgewicht befindet. Nur wenige Kombinationen von elektrischen Feld und Druck ergeben einen geringen Unterschied in den Elektronen- und Ionentemperaturen. Somit kommt es nur selten zur Ausbildung eines thermischen Plasmas im quasi-Gleichgewichtszustand. Thermische Plasmen entstehen z.B. durch elektrische

Lichtbogen-Entladungen. Die Temperaturen liegen dabei im Bereich von bis zu $2 \cdot 10^7$ K mit $T_e \approx T_i \approx T$. Der einfachste Aufbau zur Zündung eines solchen Plasmas ist die Glimmentladung.

Plasmen kommen gehäuft in der Natur vor z.B. als Blitze und Nordlichter. Aber auch die Sonne ist ein Plasma mit deutlich höherer Dichte und Temperatur im Vergleich zu gemessenen Werten auf der Erde [156]. Heutzutage ist das Plasma nicht mehr aus unserem Alltag wegzudenken, da es sich in jedem Haushalt wiederfindet: In Plasma-TV's, Smartphones, Computern, Lasern und fluoreszierenden Lampen, um nur einige Anwendungen zu nennen [53]. Es findet zusätzlich auch in der Medizin zur Desinfektion Anwendung [165], in der Werkstoffverarbeitung zum Plasmaschneiden und -schweißen und in der Oberflächentechnik zum Plasmaätzen [43, 137, 147]. Auch Behandlungen von Oberflächen wie z.B. Holz sind möglich [174, 175]. Plasmen besitzen ebenso reinigende Effekte, was genutzt wird um Metalloberflächen zu sterilisieren [90, 161] und schädliche Bestandteile von Abgasen zu zersetzen [33, 36, 167]. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Beschichtung mittels Plasma [35, 85, 126, 134, 135]. Zur Abscheidung von dünnen Schichten eignen sich besonders gut nicht-thermische Plasmen aufgrund ihrer geringen T_i und damit geringeren Prozesstemperatur. In dieser Arbeit wurden die Siliciumnitrid und -oxid Schichten mittels einer dielektrisch behinderten Entladung auf Substraten abgeschieden. Diese besondere Form eines Plasmas wird im Folgenden näher beschrieben.

2.1.1 Dielektrisch behinderte Entladungen

Die dielektrisch behinderten Entladungen (DBE) gehören zu den nicht-thermischen Plasmen. Das erste Mal wurde die Stille Entladung, wie die DBE auch genannt wird, verwendet um Ozon herzustellen. Dies gelang W. Siemens im Jahr 1857 [151]. Schütze et al. stellten eine Übersicht der physikalischen Daten der verschiedenen Plasmaquellen auf [148]. Darin halten sie fest, dass tatsächlich die DBE im Vergleich zu anderen Plasmen die effektivste Methode darstellt Ozon zu erzeugen. Begründet ist dies in der hohen Dichte an entstehendem Ozon von 10^{18} cm^{-3} . Eine Plasma-Jet-Entladung erreicht 10^{16} cm^{-3} und die Lichtbogen-Entladung weniger als 10^{10} cm^{-3} . Die DBE kann bei geringen Drücken und geringerer Energiezufuhr als bei anderen Plasmen stabil gezündet werden. Die thermischen Prozesse haben bei dieser Art von Plasma keinen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen. Vielmehr finden diese auf Grund der hohen Elektronentemperatur statt.

Die Abbildung 2.1 zeigt ein vereinfachtes Schema zum Aufbau einer DBE. Das Besondere bei dieser Entladung ist die Verwendung von Dielektrika, wie z.B. Glas und Keramik. Es werden ein oder mehrere Dielektrika zwischen die Elektroden gebracht, wobei verschiedene Anordnungen verwendet werden können, wie es von Kogelschatz et al. beschrieben wird [95]. Die Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau für die hier verwendete DBE. Die zwei Elektroden werden mit gepulster Hochspannung betrieben.

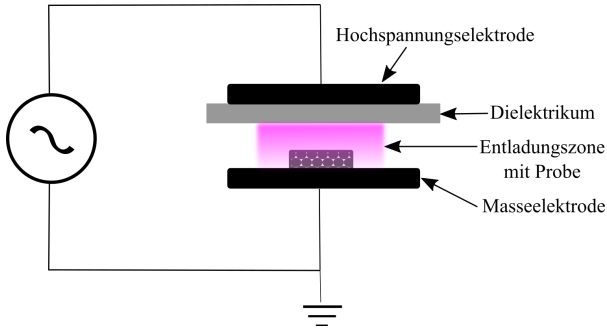


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Schema eines planaren DBE-Aufbaus.

Die geerdete Probe befindet sich zwischen den Elektroden in der Entladungszone von 0,1–3 cm, wo das Plasma gezündet wird. Es wurde ein Dielektrikum aus Glas verwendet, welches sich bei der Hochspannungsanode befindet. Ein detaillierter Aufbau der verwendeten Plasmaelektrode ist in Kapitel 4.1 zu finden.

Das Besondere an dieser Form der Entladung ist, dass sie filamentiert ist. Sie besteht aus unzähligen *Mikroentladungen*. In der weiterführenden Literatur von Fridman wird beschrieben, wie eine Zündung der DBE abläuft [53, 71, 172]. Vorhandene Primärladungen, welche allgegenwärtig sind, werden durch das Anlegen einer Hochspannung in Richtung der Anode beschleunigt. Durch Stoßionisation mit Gasteilchen bildet sich eine anwachsende Elektronenlawine, welche ihre größte Elektronendichte an der Spitze besitzt. Die Ionen sind auf Grund ihrer Masse langsamer und bleiben zurück. Wird die Zündspannung überschritten, kommt es zur Ausbildung einer leitfähigen Verbindung zwischen den Elektroden, dem sogenannten *Streamer*. Der Bildungsprozess des Streamers ist in Abbildung 2.2 schematisch veranschaulicht. Da auf Grund des Dielektrikums kein Abfließen der Elektronen möglich ist, verteilen sich diese auf der Anodenoberfläche. Das elektrische Feld wird dadurch verringert, da die negative Ladung der Elektroden der positiven entgegen wirkt. Zusammen mit der zurückbleibenden positiven Ladung der Ionen wird eine weitere Ionisation verhindert und es kommt zum Verlöschen der Entladung. Der Prozess der Ausbildung der Elektronenlawine, die Zündung des Streamers und das Verlöschen der Entladung dauert wenige Nanosekunden und wird als Mikroentladung bezeichnet. Die reaktiven Spezies, welche für die Anwendung des Plasmas vom größten Interesse sind, werden beim Aufbau der Elektronenlawine gebildet. In der Dissertation von Trampert und R. Kling wird beschrieben, dass es bei einer DBE nicht nur zu filamentierten Entladungen kommt, sondern auch zu quasi-, teil- und homogenen Entladungen kommen kann [93, 164]. Abhängig ist dieses von der angelegten Strom- bzw. Spannungsform. Filamentierte Entladungen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, sind im allgemeinen bei sinusförmigen Hochspannungen zu finden.

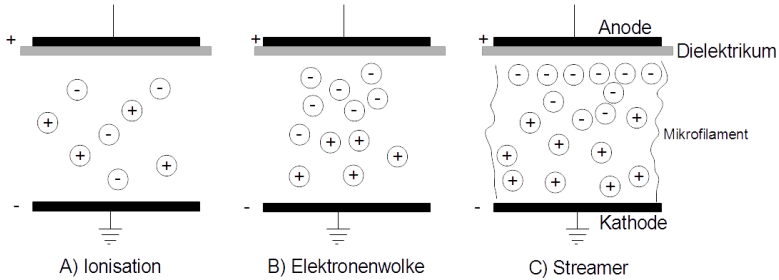


Abbildung 2.2: Bildungsprozess des Streamers bei einer DBE A) Ionisation des Arbeitsgases durch Anlegen einer Hochspannung, B) Bildung der Elektronenlawine in Bewegungsrichtung zur Anode mit Elektronenschwarm an der Spitze, C) Leitfähige Verbindung zwischen den Anoden und Verteilung der Elektronen auf der Anodenoberfläche.

Heutzutage wird die DBE häufig verwendet, da die Gastemperatur gering ist, was für viele Prozesse von Vorteil ist. Durch eine Behandlung von Oberflächen mit Plasma, gezündet aus sauerstoffhaltigen Gasen, wird der hydrophile Charakter verbessert. Dies resultiert in einer höheren Benetzbarkeit. Die Adhäsion auf Polymeroberflächen kann gesteigert werden, weshalb es möglich wird z.B. handelsübliche Plastiktüten zu bedrucken.

Der Anwendungsbereich der Oberflächenbehandlung und -beschichtung ist groß. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der plasmainduzierten Abscheidung von dünnen Schichten. Dies ist zwar auch mit anderen Plasmen möglich, jedoch bietet die DBE die Möglichkeit der Prozessdurchführung bei Atmosphärendruck und nahe Raumtemperatur, was für die Industrie von großer Bedeutung ist. Die Abscheidung aus anorganischen Precursoren wird mittlerweile in diesem Bereich mit größtem Interesse betrachtet. Hiermit können isolierende Materialien wie SiO_2 und Siliciumnitride abgeschieden werden. Jedoch sind viele der Precursoren giftig oder hochreaktiv, weshalb Alternativen wie Tetraethylorthosilicat (TEOS) und Hexamethylidisiloxan (HMDSO) immer häufiger angewendet werden [146, 153]. Diese Silicium-organischen Stoffe sind wenig reaktiv, besitzen eine geringe Toxizität und lassen sich leicht handhaben, da es sich um Flüssigkeiten handelt, welche an atmosphärischer Luft beständig sind.

2.2 Dünne Schichten

Der Begriff *dünne Schicht* kann sehr willkürlich erscheinen. Tatsächlich ist dieser genau definiert und bildet einen eigenen Forschungsbereich. Im Allgemeinen werden solche *thin films* im Bereich von einer Atomlage bis zu ca. 10 μm definiert [8]. Bis zu einer Dicke von 1 mm wird von *thick films* gesprochen. Die Werke von Bach und Sanders et al. behandeln die Thematik der Beschichtungen intensiv [8, 145]. Die Eigenschaft einer Oberfläche eines Materials ist maßgeblich von der obersten Atomlage abhängig. Damit wird der Einfluss der dünnen Schichten auf Materialien deutlich. Mit ihnen ist es unter anderem möglich die Haftung einer weiteren Substanz zu verändern. Durch z.B. Siliciumoxidschichten können Oberflächen inerte Eigenschaften erlangen. Dafür gelten gewisse Ansprüche an die dünnen Schichten. Sie müssen stoß-, kratzfest und defektfrei sein, sowie eine möglichst konstante Dicke aufweisen. Wenn das zu beschichtende Material flexibel ist, muss dies auch auf die dünne Schicht zutreffen. Besonders wichtig ist die Haftung der Schicht auf dem Substrat. Kann hier keine starke Wechselwirkung der Materialien gewährleistet werden, kommt es bei einer Beanspruchung zum Abplatzen der dünnen Schicht und die gewünschten Eigenschaften gehen verloren.

Dünne Schichten können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Am weitesten verbreitet sind das Aufdampfen, wie es häufig bei Metallen verwendet wird [29, 34], Sputtern und chemische Gasphasenabscheidung (CVD), zu denen auch das hier verwendete Plasma-unterstützte CVD-Verfahren gehört. Auf Grund der Vielseitigkeit und den weiten Bereich an Beschichtungsmaterialien, finden dünne Schichten in vielen Bereichen Anwendung. So werden leitende oder isolierende Materialien in der Mikroelektronik aufgebracht [149]. Bereits eine dünne Schicht macht einen Schutz gegen Korrosion oder Abrasion möglich und findet als eine solche Schutzschicht Anwendung [111]. Des weiteren werden dünne Schichten im Bereich von Sauerstoffbarriere-Schichten in der Lebensmittelindustrie verwendet [125], für optische Schichten [149] und in biomedizinischen Produkten [58].

2.2.1 Dünnschichtbeschichtungsmethoden

Die Verfahren zum Aufbringen von dünnen Schichten sind vielfältig. Sie reichen von Gasphasenprozessen zu elektrochemischen und chemischen Prozessen. Im Allgemeinen ist bei diesen Verfahren das Prinzip des Aufbringens gleich. Dies besteht aus einem Schichtwachstum von Atomen, Ionen, Clustern oder Molekülen. In Tabelle 2.1 ist eine Übersicht der verschiedenen Dünnschichtbeschichtungsmethoden aufgelistet. In der weiterführenden Literatur über moderne Beschichtungsverfahren werden die unterschiedlichen Dünnschichtverfahren detailliert beschrieben [8]. In dieser Arbeit handelt es sich um eine Abscheidung aus der Gasphase, weshalb im Folgenden die Gasphasenprozesse zur Abscheidung dünner Schichten näher erläutert werden.

Tabelle 2.1: Übersicht der Beschichtungsmethoden für Dünnschichten, nach [8].

Dünnschichtverfahren	Verfahrensdurchführung
Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)	Bedampfen Sputtern
Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	thermisch plasmainduziert photoneninduziert laserinduziert
elektrochemische Abscheidung	kathodische Abscheidung anodische Oxidation
chemische Abscheidung	stromlos Verdrängungsreaktionen u.a.

Physikalische Gasphasenabscheidung

Mit der physikalischen Gasphasenabscheidung, engl. physical vapor deposition (PVD), können zahlreiche Substrate mit metallischen oder keramischen dünnen Schichten beschichtet werden. Diese Methode wird ebenfalls von Bach et al. [8] beschrieben. Die Substrate reichen dabei von Metallen, Legierungen, über Keramiken und Gläser, bis zu Kunststoffen. Charakteristisch für PVD-Verfahren ist, dass das Ausgangsmaterial auch der Schichtstoff ist und keine chemische Reaktion bei dem Prozess durchläuft. Die Abscheidung lässt sich auf zwei Wegen durchführen, wie in Tabelle 2.1 beschrieben und in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Beim Bedampfen eines Substrates wird der Schichtstoff in einem Vakuum erhitzt, bis zum Übergang in die Gasphase. Auf Grund eines Vakuums ist die mittlere freie Weglänge groß und ein Zusammenstoß mit einem anderen Molekül kann weitestgehend minimiert werden. Beim Auftreffen auf der Substratoberfläche kondensiert das gasförmige Schichtmaterial und bildet eine dünne Schicht. Es ergeben sich homogene Schichten mit einer Aufdampfrate von maximal $10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ s}$. Dieser Wert ist jedoch abhängig von dem Dampfdruck des Schichtstoffes. Die Bewegungsbahn der Moleküle in der Gasphase im Vakuum beschreibt einen linearen Weg. Somit eignet sich diese Methode weniger gut zur Beschichtung von komplex geformten Bauteilen. Diese können mittels Sputtern beschichtet werden. Bei diesem Verfahren werden inerte Trägergase wie z.B. Argon und eine Hochspannungsquelle verwendet. An das sogenannte Target, der Schichtstoff, wird eine Spannung angelegt und ein Glimmentladungsplasma gezündet. Da das Target als Kathode fungiert, wird ionisiertes Argon auf diese hin beschleunigt, was ein Herauslösen des Targetmaterials zur Folge hat. Dieses scheidet sich anschließend auf der Anode, dem Substrat, ab. Diese Methode ist vom Dampfdruck des Schichtstoffes unabhängig, besitzt aber eine geringere Aufdampfrate von $< 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \text{ s}$ und weist eine geringere Homogenität der Schichtdicke auf.

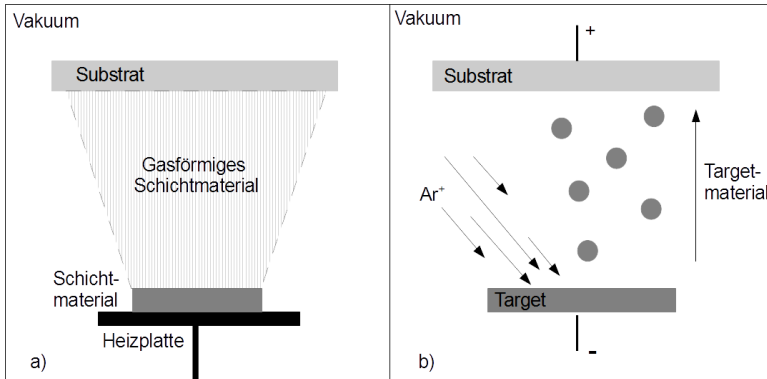


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung zweier PVD-Prozesse; a) Aufdampfen, b) Sputtern.

Chemische Gasphasenabscheidung

Bach [8] erläutert ebenso das Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung, engl. chemical vapor deposition (CVD). Grundsätzlich unterscheidet sich diese Methode zum PVD darin, dass der Schichtstoff erst durch eine chemische Reaktion entsteht. Zur Schichtabscheidung wird ein reaktives Gas, Precursor genannt, meist mit einem inerten Trägergas über das Substrat geleitet. An der Substrat kommt es zur Umsetzungsreaktion, da diese als Katalysator fungiert. Zusätzlich werden hohe Temperaturen oder eine andere Zufuhr von Energie benötigt, um die Reaktion zu initiieren. Die Initiierung kann thermisch, laserinduziert, plasma- oder photonenaktiviert erfolgen (vgl. Tabelle 2.1). Bei thermischer Prozessführung werden Temperaturen von über 700 °C erreicht. Bei der Verwendung von Plasma oder Photonen kann die Prozess Temperatur verringert werden, da diese einen hohen Energieeintrag besitzen. Kommt es zur Entstehung von gasförmigen Nebenprodukten, können diese direkt durch den Trägergasstrom abgeleitet werden (vgl. Abbildung 2.4). Das CVD-Verfahren hat viele Vorteile gegenüber dem PVD-Verfahren. Es kann sowohl bei Nieder- als auch bei Atmosphärendruck angewandt werden und macht es möglich eine dicke, homogene und gut haftende Schicht auf komplexen Bauteilen abzuschneiden. Die Aufdampf rate ist dabei abhängig von der Reaktion und damit dem verwendeten Precursor. Bei der Verwendung von Gasen, welche mit einer gewissen Flussgeschwindigkeit über das Substrat geleitet werden, muss eine zusätzliche Beeinflussung der Schichtbildung von Diffusion und Konvektion ebenso betrachtet werden.

Die Abscheidung von Siliciumoxid-Schichten mittels PVD-Verfahren findet bisher wenig Anwendung. Die Abscheiderate bei einem Elektronenstrahl-PVD-Prozess und der Verwendung von Si_3N_4 erreicht einen Wert von ca. 70 nm/min [2]. Häufig werden zur

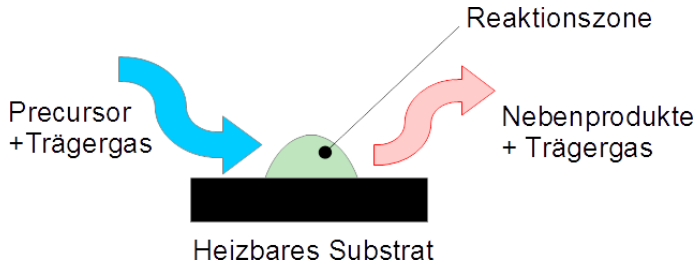


Abbildung 2.4: Vereinfachte Darstellung des CVD Prinzips.

Abscheidung von Siliciumdioxid-Schichten CVD-Verfahren eingesetzt. Hierbei können deutlich größere Abscheideraten erreicht werden. Bei der Verwendung von TEOS zur Abscheidung der Schicht und atmosphärischen Druck, kann eine Siliciumoxidschicht mit 200 nm/min auf das Substrat aufgebracht werden [54]. Noch effektiver ist die Verwendung eines Plasmas im CVD-Prozess. Es können mit dem System SiH_4 und N_2O Abscheideraten bis zu 320 nm/min erreicht werden [118]. Bei allen Verfahren haben die gewählten Abscheideparameter wie Druck, Temperatur und die Konzentration der beteiligten Spezies einen deutlichen Einfluss auf die Effektivität des Prozesses.

Plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Das Abscheiden dünner Schichten aus Plasma-unterstützten Prozessen gewann erst ab den 1960er Jahren unter anderem mit der Arbeit von Denaro et al. [39] an Bedeutung. Vorher wurden diese Schichten als Nebenprodukt in Plasma-Prozessen betrachtet und waren daher ungewollt [142]. Roth beschreibt diese Gasphasenabscheidung ausführlich [142]. Unter einer Plasma-unterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (engl. plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) wird eine chemische Reaktion zwischen Plasmaspezies und einem anderen Stoff verstanden, welche in einer dünnen Schicht resultiert. Der gasförmige Precursor wird meist mit einem inerten Trägergas in eine Reaktionskammer geleitet, in welcher sowohl Nieder- als auch Atmosphärendruck herrschen kann. Durch die Zündung eines Plasmas bilden sich aktivierte, hoch reaktionsfähige Spezies. An der Oberfläche des Substrates kommt es durch chemische Reaktionen zur Bildung der dünnen Schicht (vgl. Kapitel 2.2.1 CVD). Eine Steuerung des Prozesses ist zusätzlich durch die Variation des Plasmas und dessen Einstellung (vgl. Kapitel 2.1) möglich.

Die PECVD wird in drei Kategorien eingeteilt. Der erste Bereich umfasst die *Plasmapolymerisation*, wobei als Produkt ein dünner Polymerfilm entsteht. Dieser bildet sich durch Rekombinationsprozesse von Monomeren oder Fragmenten, welche durch das Plasma entstehen. Der zweite Bereich wird *Plasmaepitaxie* genannt. Durch mehrere abgeschiedene Monolagen bildet sich ein kristalliner oder polykristalliner Feststoff.

Bei diesen zwei Methoden wird das Substrat chemisch nicht verändert bzw. geht keine Reaktion ein, sondern fungiert lediglich als Katalysator. Der dritte Bereich umfasst die *heterogenen chemischen Reaktionen*. Hierbei kommt es zur Reaktion des Precursorgases mit der Substratoberfläche. Beliebte ist dieses Verfahren zur Produktion von Ozon und zur Oxidation oder Nitrierung. Letztere werden für korrosionsschützende Schichten verwendet.

Das in dieser Arbeit verwendete PECVD-Verfahren zur Abscheidung von siliciumoxidischen Schichten lässt sich den heterogenen chemischen Reaktionen zuordnen, da es sowohl zu einer Nitrierung als auch zu einer Oxidation der Oberfläche durch die verwendeten Precursoren kommt. Im Folgenden wird die PECVD für SiO_2 genauer betrachtet. Dabei steht Silan (SiH_4) als Precursor im besonderen Fokus, da dieser im weiteren verwendet wurde.

2.3 Plasmabasierte SiO₂-Beschichtungen

Im Bereich der Beschichtungen und Dünnschichten sind Siliciumdioxid bzw. siliciumdioxidähnliche Schichten von großem Interesse. Die häufigste Anwendung findet sich in der Halbleiterindustrie als Dielektrikum [144]. Nicht weniger von Bedeutung sind der Korrosions- und Verkratzschutz [117]. Als Permeationsbarriere kann SiO₂ die Diffusion von Gasen oder ionischen Spezies verhindern [117]. Siliciumoxidische Schichten können mittels PECVD (vgl. Kapitel 2.2.1) auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Variationen finden sich dabei im Precursor, Trägergas und in den Beschichtungsbedingungen wie Druck und Temperatur. Massines et al. beschreibt eine Vielzahl der verschiedenen Möglichkeiten [109].

Häufig werden siliciumorganische Precursoren wie Tetraethylorthosilikat (TEOS, SiC₈H₂₀O₄) [44, 51, 107], Hexamethyldisiloxan (HMDSO, C₆H₁₈OSi₂) [5, 85, 106, 143], Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) [173] und Tetramethylsilan (TMS) [160] verwendet. Diese liegen bei atmosphärischen Bedingungen flüssig vor. Die resultierende Beschichtung ist SiO₂-ähnlich, beinhaltet jedoch in den meisten Fällen einen erheblichen Kohlenstoffanteil, wie Post et al. beschreibt [135]. Dieser Anteil ist in den meisten Fällen organischen Nebenprodukten zu zuschreiben. Diese können, wie im Fall des TEOS, in einer anschließenden Aufarbeitung durch Hitze und/oder Vakuum entfernt werden. Komplexe siliciumorganische Precursoren wie HMDSO bilden polymerartige Filme in der Zusammensetzung SiO_x(CH₃)_y. In diesem Fall ist eine Entfernung des Kohlenstoffs nicht mehr möglich.

Neben diesen Precursoren wird auch Silan (SiH₄) als Precursor verwendet. Hierbei handelt es sich um ein hochreaktives Gas. Es reagiert mit Sauerstoff unter Freisetzung von thermischer Energie explosionsartig zu Siliciumdioxid. Um den Reaktionsprozess kontrollierbar und sicher zu halten, kann statt reinem Sauerstoff oder Luft ein stabiles sauerstoffhaltiges Gas wie N₂O und CO₂ als Sauerstoffquelle verwendet werden [15, 37]. Gherardi et al. beschreiben die Bildung von Siliciumdioxidschichten in einer DBE mit Gasgemischen aus Silan, N₂O und N₂ [56]. Die Konzentration des Sauerstoffs im resultierenden Film und damit Stöchiometrie des Siliciumoxids ist bei diesem Prozess von der Konzentration des sauerstoffhaltigen Gases im Trägergas abhängig. Die Reaktion verläuft über das Zwischenprodukt Disiloxan (SiH₃)₂O, welches weiter zu SiO_x oxidiert [141].

Zur Herstellung reiner SiO₂-Filme stellt SiH₄ das Mittel der Wahl dar. Es ist kostengünstig und einfach zu handhaben, da es bei atmosphärischen Bedingungen bereits gasförmig vorliegt. Dahle et al. entwickelten ein Verfahren zur Siliciumoxid-Abscheidung mit Umgehung der spontanen Entzündung des SiH₄ mit Sauerstoff [34], welches im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird. Dabei werden beide Komponenten in einem zwei-Stufen-Verfahren räumlich und zeitlich voneinander getrennt. In Abbildung 2.5 ist dieses Verfahren schematisch dargestellt. Das zu beschichtende Substrat befindet sich in einer Reaktionskammer, in der zuvor ein Vakuum mit einem Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar

herrscht. Nach Einleiten des SiH_4/N_2 Gasgemisches mit einstellbarem Partialdruck, wird dort das Plasma gezündet. Dadurch wird das Substrat mit einer Siliciumnitrid ähnlichen Schicht beschichtet. Nach Wiederherstellung des Vakuums wird eine sauerstoffhaltige Atmosphäre geschaffen. Durch erneutes Zünden eines Plasmas kommt es zur Reaktion der Siliciumnitrid-Schicht zu einer Siliciumoxid-Schicht. Der Stickstoff ist nach der Oxidation nur noch zu geringen Anteilen nachweisbar.

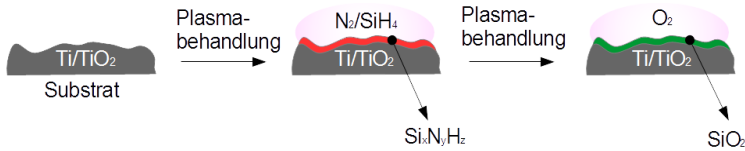


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Zwei-Stufen Silan-Verfahrens.

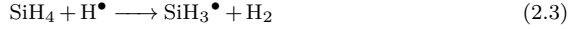
Im Laufe dieser Arbeit werden die einzelnen Prozessschritte und die resultierenden Dünnschichten in ihrer Zusammensetzung genau untersucht. Dafür ist es notwendig die Reaktionen von Silan im Plasma zu kennen und den Wissensstand über die Einflüsse auf die Schichtzusammensetzung. Ebenso wird zusammengefasst, wie eine Oxidation der Nitridschicht ablaufen könnte.

2.3.1 Siliciumnitridbeschichtung aus Silan

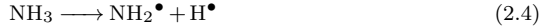
Der erste Schritt zur Herstellung einer Siliciumoxidschicht mittels des zwei-Stufen-Verfahrens beinhaltet die Abscheidung einer Siliciumnitridschicht. Siliciumnitrid ist ebenso wie SiO_2 ein Material von Interesse, da es häufig als Isolator im Herstellungsprozess von Solarzellen und als Antirefleksionsbeschichtung in optischen Bauteilen verwendet wird [120]. Großtechnisch kann es über eine Nitrierung von Silicium hergestellt werden. Dafür wird ein N_2 -Überdruck von 2000 bar erzeugt [96].

Zur Herstellung von Siliciumnitrid mittels SiH_4 im PECVD-Verfahren können Ammoniak oder Stickstoff verwendet werden. Im Plasma sind eine Vielzahl an Reaktionen möglich. Einige dieser sind in der Arbeit von Kovačević et al. zusammengefasst [97]. Dabei wird näher die Bildung von Radikalen des SiH_4 betrachtet. Die Reaktionsformeln 2.1 - 2.3 zeigen eine Auswahl der wichtigsten Radikale des Silans [103, 166]. Es wird davon ausgegangen, dass ionische Spezies nicht zur Reaktion beitragen.



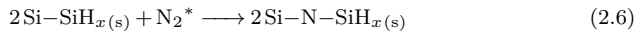
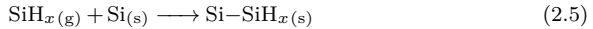


Ein möglicher Reaktionsverlauf mit Ammoniak ist von Kovačević et al. ausführlich betrachtet worden [97]. Die häufigste Reaktion von Ammoniak im Plasma ist die Elektronenstoßionisation, welche zur Bildung von NH_4^+ führt. Dieses ist thermodynamisch stabil und trägt demnach nicht zur Nitridbildung bei [63]. Es wird davon ausgegangen, dass das Radikal NH_2^\bullet , gebildet aus der einfachen Dissoziation (vgl. Reaktionsformel 2.4) von NH_3 die größte Beteiligung aufweist.



Im Plasma kann nicht nur von einer Reaktion ausgegangen werden. Es kann vielmehr mit einer Reaktionsvielfzahl und -kaskaden in diesem Fall über einige Zwischenprodukte von SiH_4 und NH_3 gesprochen werden. Der resultierende Film aus der Reaktion von SiH_4 und NH_3 ist kein stöchiometrisches Siliciumnitrid, sondern eine wasserstoffhaltige Verbindung der Summenformel $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Auch andere Arbeitsgruppen beschreiben die Bildung einer solchen Schicht [62, 141, 180].

Zur Bildung eines Siliciumnitrides mittels PECVD kann ebenso N_2 verwendet werden. Eine Reaktion von SiH_4 mit N_2 macht es möglich Siliciumnitrid ohne eingelagerten Wasserstoff zu bilden [141]. Die Wasserstoffkonzentration ist dabei von den gewählten Einstellungen des Plasmas abhängig, wie Hanyaloglu et al. in ihrer Arbeit beschreiben [64]. Bei Erhöhung der Leistung nimmt die Konzentration des Wasserstoffs im Film ab. Auch ein niedriger Druck begünstigt eine Beschichtung mit wenig Wasserstoff. Der Mechanismus der Siliciumnitridbildung mit Stickstoff ist bisher nicht eindeutig geklärt. Es wird von der Bildung einer Si-haltigen Reaktionsschicht ausgegangen, welche sich zwischen Substrat bzw. Nitridschicht und der Plasmazone befindet [9, 64]. Gasförmiges SiH_4 adsorbiert an die freien Bindungen des Siliciums wobei sich Si-SiH_x bildet (vgl. Reaktionsformel 2.5). Es kommt zur Nitrierung (vgl. Reaktionsformel 2.6) der Si-Si -Verbindungen mit aktiviertem N_2 . Die Reaktionsschicht bleibt weiterhin an der Oberfläche erhalten, auch bei wachsender Nitridschicht.

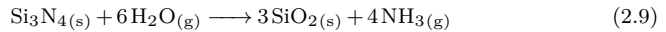
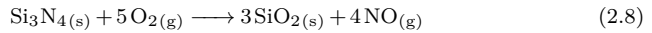
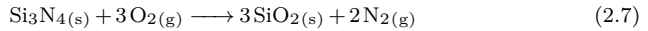


Dieser Mechanismus ist direkt abhängig von der N_2^* -Konzentration im Trägergas. Bei einem Mangel kommt es zur Anreicherung von Si-Si -Verbindungen im Nitrid, was die Beschichtung in ihren Eigenschaften beeinflusst. Die Bildung der Siliciumnitrid-Schicht ist der erste Schritt zur Abscheidung einer Siliciumoxid-Schicht mittels des zwei-

Stufen-Verfahrens. Im Folgenden wird der zweite Schritt, die Oxidation der Siliciumnitrid-Schicht, betrachtet.

2.3.2 Oxidation von Siliciumnitridbeschichtungen

Es ist bekannt, dass Siliciumnitrid in sauerstoffhaltigen Medien zu Siliciumdioxid oxidiert [22, 86, 104, 139]. An Luft können die Reaktionen 2.7 und 2.8 angenommen werden. Siliciumnitrid reagiert zusätzlich mit Wasseranteilen in der Luft (s. Reaktionsformel 2.9).



Zur Umsetzung zu SiO_2 hat Choi et al. die Nitridschicht bei $1000^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$ getempert. Diese Temperatur ist nötig, um genügend Energie in Form von Wärme einzutragen, zur Überschreitung der Aktivierungsenergie von 330 kJ/mol (s. Reaktionsformel 2.7). Die Aktivierungsenergie einer Reaktion mit Wasser liegt bei 259 kJ/mol , wodurch bei dieser Temperatur auch diese Umsetzung gewährleistet werden kann. Der Prozess des Temperns ist sehr energieintensiv und verursacht hohe Kosten. Zusätzlich wird das Volumen der Kristallstruktur beeinträchtigt, was für einige Anwendungen von Nachteil sein kann.

Liao et al. haben die Oxidation bei Raumtemperatur mittels Infrarotspektroskopie betrachtet [104]. Dafür wurde die Siliciumnitridschicht mit PECVD abgeschieden. Anschließend wurde diese atmosphärischer Luft und Raumtemperatur ausgesetzt. Bereits nach einigen Minuten kann eine Zunahme der Intensität des Si–O–Si-Peaks im IR-Spektrum ausgemacht werden und eine Abnahme der Intensität des N–H-Peaks, sowie weiteren zum Nitrid gehörigen Peaks. Nach 1,25 Tagen kann von einer vollständigen Reaktion des gesamten Films zu SiO_2 ausgegangen werden. Bei Betrachtung der freien Gibbs Enthalpie ΔG für die Reaktion 2.7 wird die Möglichkeit der Umsetzung ohne weitere Energiezugabe deutlich. Für SiO_2 ist $\Delta G_{\text{SiO}_2} = -856,4\text{ kJ/mol}$ [66] und für Si_3N_4 beträgt $\Delta G_{\text{Si}_3\text{N}_4} = -647,34\text{ kJ/mol}$ [139]. Das Gleichgewicht liegt auf Seiten des SiO_2 , da dort ΔG minimal wird.

Die Verwendung von Plasma ist eine weitere Möglichkeit zur Oxidation der Nitridschicht [83, 89]. Eine zusätzliche Temperaturerhöhung ist hierbei nicht nötig [168]. Jiménez et al. beschreiben die Oxidation einer Si_3N_4 -Schicht auf einem Si-Substrat mittels O_2 -Plasma [83]. Dabei kommt es über die Zeit zu einem Stickstoffverlust und einem Anstieg der Sauerstoffkonzentration. Da die Konvertierung der Nitridschicht eine vierfach höhere Aktivierungsenergie als die Oxidation von reinem Si hat, bildet sich ein

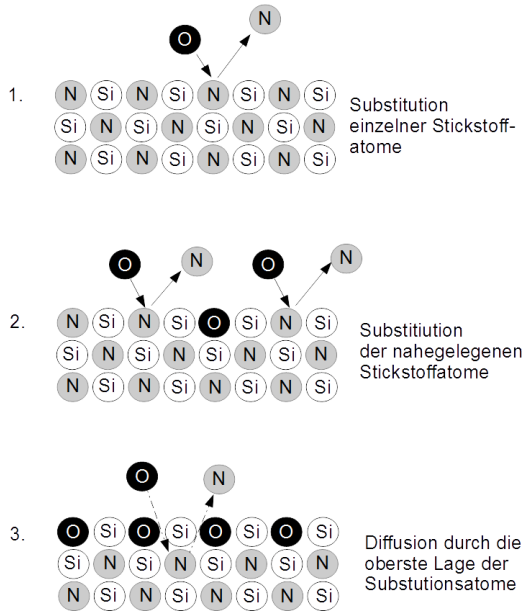


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des vermuteten Mechanismus des Stickstoff-Austausches durch Sauerstoff der obersten Atomlage der Nitridbeschichtung, nach [83].

zwei-Schicht-System. Durch das Plasma kommt es neben der Bildung reaktiver Spezies wie Radikalen, Ionen und angeregte Zustände, zur Dissoziation der Moleküle, wenn die Bindungsenergie überschritten wird. Der atomare Sauerstoff substituiert die vorhandenen Stickstoffatome der Beschichtung schrittweise. Der Prozess ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Zunächst kommt es zum Austausch der Atome in der obersten Atomlage. Dabei wird der Stickstoff als nächstes substituiert, der dem eingebrachten Sauerstoff am nächsten liegt. Nach vollständiger Substitution der obersten Atomlage, stellt diese eine SiO_2 -Schicht dar, an welche die Nitridschicht grenzt. Der nachfolgende Prozess wird diffusionskontrolliert beschrieben, wobei er in vier Schritten aufgeteilt wird. Im ersten Schritt gelangen die Sauerstoffatome an die Oxid-Plasma Grenzschicht. Danach folgt der Transport durch diese hindurch zur Oxid-Nitrid-Grenzschicht. Dort findet der Austausch der Stickstoffatome statt. Diese werden im letzten Schritt aus dem Feststoff heraus transportiert. Die Diffusion der Sauerstoffatome durch die Schichten wird als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vermutet. Der Austausch des Stickstoffs durch den Sauerstoff verläuft pro Atomlage.

Bisher konnte dieser Mechanismus messtechnisch nicht belegt werden, da eine genaue Zusammensetzung der Schichten während des Oxidationsprozesses nicht ausge-

2 Theoretische Grundlagen

macht werden konnte. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Siliciumnitrid- und auch die Siliciumoxidschicht in ihrer Zusammensetzung genau betrachtet. Es ist möglich den genauen Bindungszustand der Elemente auszumachen und damit auch mögliche Übergangsverbindungen. Über die Detektion von möglichen Oxinitriden, sind genauere Aussagen über die Grenzschicht zwischen Siliciumoxid und -nitrid möglich, wodurch Rückschlüsse auf den tatsächlichen Verlauf des Oxidationsmechanismus gezogen werden können.

3 Analysemethoden

3.1 Spektroskopische Methoden

Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen der verwendeten spektroskopischen Methoden näher erläutert. Diese bilden die Basis zur Interpretation der gewonnen Messergebnisse. Es wurden zum einen Photo- und zum anderen Metastabilelektronenspektroskopie verwendet. Die Photoelektronenspektroskopie ist unterteilt in die Betrachtung von Photoelektronen aus dem Bereich der Rumpfniveaus und aus dem Bereich der Valenzbänder.

3.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ermöglicht es qualitative und quantitative Aussagen über die Zusammensetzung und Bindungszustände einer Oberfläche von einer Substanz treffen zu können. Die Informationstiefe erreicht dabei typischerweise 10 nm [87]. Der Bereich der zu analysierenden Materialien ist weit gefächert. Es ist möglich jedes feste Material zu messen, unerheblich ob es sich um Metalle, Keramiken oder Kunststoffe handelt. Die physikalischen Grundlagen dieser Methode werden von Briggs et al. [32], Fauster et al. [48] und Henzler et al. [68] ausführlich beschrieben.

Grundlegend wird bei XPS der photoelektrische Effekt durch die Bestrahlung der zu analysierenden Probe mit Röntgenstrahlung im Bereich von 0,1 - 15 kV genutzt. Dabei werden die Röntgenphotonen der Energie $h\nu$ von den oberen Atomlagen (bis zu einigen Mikrometern) der Probe absorbiert und es kommt zur Anregung der Elektronen aus besetzten Zuständen über das Vakuumniveau hinaus. Die Röntgenstrahlung wird durch Spannungen von bis zu 15 kV erzeugt, bei der Elektronen von der Kathode auf eine Metallanode hin beschleunigt werden. Durch die Abbremsung der Elektronen entsteht die sogenannte Bremsstrahlung. Diese weist eine höhere Breite auf, verglichen mit den auftretenden charakteristischen Linien der Röntgenstrahlung. Eine weitgehende Minimierung der Bremsstrahlung im Spektrum ist durch die Verwendung eines Aluminiumfensters möglich. Für die charakteristische Strahlung wird häufig AlK_{α} - (1486,4 eV) und MgK_{α} -Strahlung (1253,6 eV) verwendet. In Abbildung 3.1 ist das Energieniveauschema des Spektrometers einer leitfähigen Probe und eines Isolators dargestellt. Allgemein gilt für die kinetische Energie E_{kin} der Photoelektronen aus einem Festkörper, die in Gleichung 3.1 beschriebene Beziehung. Dabei ist $h\nu$ die Energie des angereg-

3 Analysemethoden

ten Röntgenphotons, E_B die Bindungsenergie des Elektrons eines Orbitals und ϕ_s die Austrittsarbeit des Spektrometers.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_s \quad (3.1)$$

Die gemessene kinetische Energie ist nicht nur von der Bindungsenergie und der Energie des anregenden Röntgenphotons abhängig, sondern auch von der Leitfähigkeit der Probe. Bei leitfähigen Proben gleichen sich die Fermi-niveaus E_f des Spektrometers und der Probe an.

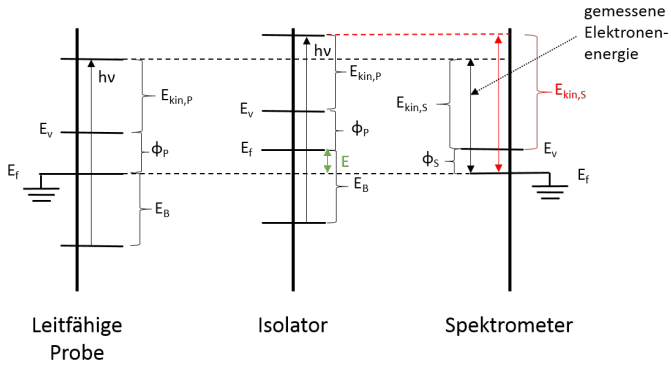


Abbildung 3.1: XPS Energieniveauschema von leitfähigen Proben und Isolatoren, in Anlehnung an [32]

Handelt es sich bei der Probe um einen Isolator, können zusätzliche Ladungsträger nicht abfließen und die kinetische Energie addiert sich um einen Betrag E (Gleichung 3.2). Die Ladungsdifferenz E setzt sich zusammen aus der Differenz des Vakuumlevels der Probe E_v und des Fermi-niveaus des Spektrometers E_f . In Folge dessen ist bei einem Isolator kein eindeutiger Referenzpunkt gegeben. Die Austrittsarbeit der Probe ϕ_P ist unbestimmt. Experimentell werden isolierende Proben durch eine Referenzmessung auf einen Wert kalibriert. Meist wird dafür Kohlenstoff im C1s mit 285 eV verwendet [10].

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_P + E \quad (3.2)$$

Apparativer Aufbau

Im Folgenden wird der Aufbau der Messapparatur für die Röntgenphotoelektronen-spektroskopie und Valenzbandspektroskopie beschrieben, welche an der selben Anlage durchgeführt wurden. Voraussetzung für diese Messmethoden ist die Verwendung eines Ultrahochvakuums (UHV). Der Basisdruck liegt in der Hauptkammer bei $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Durch einen geringen Druck wird die mittlere freie Weglänge der zu detektierenden Teilchen stark erhöht und es kann eine Wechselwirkung mit anderen Teilchen weitestgehend ausgeschlossen werden. Zusätzlich wird eine Kontamination der Probenoberfläche verhindert. Bereits geringste Mengen an Adsorbaten können die Messergebnisse auf Grund der hohen Oberflächenempfindlichkeit stark verfälschen. In Abbildung 3.2 ist eine schematische Zeichnung der UHV-Anlage dargestellt. Neben XPS und der Valenzbandspektroskopie sind weitere Behandlungen und Untersuchungen möglich, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden. Eine vollständige Beschreibung ist in den Arbeiten von Klarhöfer [100] und Marschewski [105] zu finden.

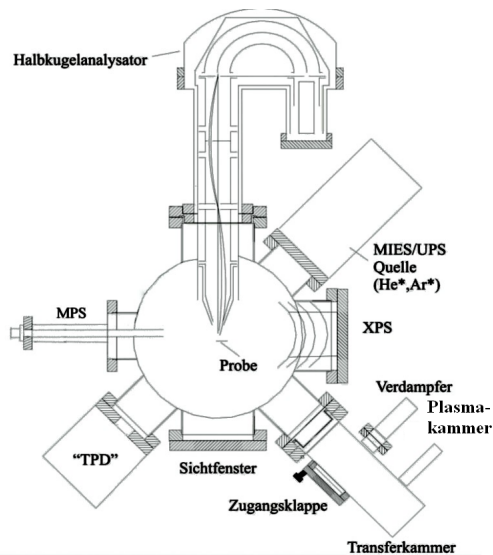


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der UHV-Anlage, verändert nach [100]

Grundlegend ist die UHV-Anlage in eine Hauptkammer und eine Transferkammer unterteilt. In der Transferkammer herrscht ein Druck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Erreicht werden die unterschiedlichen Drücke in der Messapparatur durch ein Pumpensystem, bestehend aus mehreren unterschiedlichen Pumpen. Die Vorpumpen stellen dabei die Drehschieberpumpen dar, welche für einen Vordruck von 10^{-3} mbar sorgen. Der niedrigste Druck

von 10^{-10} mbar nach einem Ausheizvorgang wird durch Turbomolekularpumpen erreicht.

Die Hauptkammer

Die Hauptkammer stellt die Messkammer dar. XPS- und Valenzbandspektroskopie Messungen finden hier statt. Während der Messungen befindet sich die Probe auf einem heizbaren Probenhalter (bis zu 700 °C) und lässt sich in drei Raumrichtungen und im Winkel verfahren. Somit ist es möglich die benötigten Positionen für die verschiedenen Messmethoden zu erreichen.

Die für die XPS-Messungen benötigte Röntgenquelle schließt an die Hauptkammer an. Dabei handelt es sich um eine Quelle des Typs *RS40B1* der Firma *Prevac*. Die Röntgenquelle befindet sich in 80° zur Probennormalen und 90° zur optischen Achse des Halbkugelanalysators. Die nicht monochromatische Röntgenstrahlung wird durch eine Doppelanode aus Magnesium oder Aluminium erzeugt. Je nach verwendeter Anode beträgt die Anregungsenergie 1253,6 eV für Magnesium und 1486,4 eV für Aluminium. Der Großteil der Messungen der Titansubstrate wurde mit der Mg-Anode durchgeführt bei einer Beschleunigungsspannung von 12 kV und einem Emissionsstrom von 23 mA, woraus sich eine Leistung von 276 W ergibt. Anlagenbedingt wurden ebenfalls einige Messungen mit der Al-Anode durchgeführt.

Die emittierten Elektronen gelangen in den Halbkugelanalysator (HKA) vom Typ *EA10/100* von *Leybold*. Mit dem HKA ist es möglich, die emittierten Elektronen der Probe zu detektieren. Die Elektronen werden zunächst nach Energie selektiert. Nötig ist dies für die unterschiedlichen Energiebereiche der verschiedenen Messmethoden (s. Kapitel 3.1.1). Die Selektierung der Elektronen erfolgt durch ein zwei-Linsen-System und zwei darauf folgende Halbkugelschalen, mit den Potentialen φ_1 und φ_2 . Diese sind in den Gleichungen 3.4 und 3.5 in Abhängigkeit vom Radius beschrieben. R_1 und R_2 stehen für die jeweiligen Radien der Halbkugelschalen. R_0 steht für den Radius, bei welchen die Elektronen den HKA verlassen können und auf einen Vervielfacher treffen. Nach Gleichung 3.3 ergibt sich V_0 als Potentialdifferenz der Halbkugelschalen. Dieses und die Passenergie E_0 hängen über die Gleichung 3.6 von einander ab.

$$\varphi_0 = \varphi_2 - \varphi_1 \quad (3.3)$$

$$\varphi_1 = E_0 \left(2 \cdot \frac{R_0}{R_1} - 1 \right) \quad (3.4)$$

$$\varphi_2 = E_0 \left(2 \cdot \frac{R_0}{R_2} - 1 \right) \quad (3.5)$$

$$E_0 = \frac{e \cdot \varphi_0}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}} \quad (3.6)$$

Für ein Übersichtsspektrum wird eine geringere Auflösung verwendet als für ein Detailspektrum oder eine Valenzbandspektroskopie-Messung. Die Auflösung des HKA's in Form von ΔE ist über die Gleichung 3.7 gegeben. Somit ergeben sich für die jeweiligen Einstellungen der Passenergie das in Tabelle 3.1 bestimmte Auflösungsvermögen.

$$\frac{\Delta E}{E_0} = 0,015 \quad (3.7)$$

Durch einen dem HKA nachgestellten Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV), werden anschließend selbst kleinste Elektronenströme zu einem messbaren Signal verstärkt. Das Funktionsprinzip beruht dabei auf einer Sekundärelektronenkaskade. Diese entsteht dadurch, dass ein Elektron auf einer Metalloberfläche mehrere Sekundärelektronen herauslöst, welche wiederum ihrerseits Sekundärelektronen herauslösen können.

Tabelle 3.1: Auflösungsvermögen bei verschiedenen Messmethoden

E_0	ΔE	Messmethode
20 eV	0,3 eV	Valenzbandspektroskopie
40 eV	0,6 eV	XPS-Detailspektren
80 eV	1,2 eV	XPS-Übersichtsspektrum

XPS-Spektren und deren Auswertung

Durch Messung der kinetischen Energie kann die Bindungsenergie über die Gleichung 3.1 bestimmt werden. Bei Auftragung der Intensität gegen die Bindungsenergie (BE) ergibt sich das sogenannte Röntgenphotoelektronenspektrum. Am Beispiel eines Titanbleches mit einer dünnen TiO_2 -Schicht ist dieses in Abbildung 3.3 gezeigt. Die Bindungsenergie ist für die Elektronen der verschiedenen Elemente charakteristisch. Es treten diskrete Peaks auf, welche diesen zugeordnet werden können. Unterschiedliche Orbitale zeigen im Spektrum unterschiedlich charakteristische Peaks abhängig vom Bahndrehimpuls l . Ein s-Orbital mit einem Bahndrehimpuls von $l = 0$ zeigt sich im Röntgenphotoelektronenspektrum als ein einzelner Peak, während Orbitale mit $l > 0$ als Doppelstruktur auszumachen sind. Der Energieunterschied ist elementspezifisch und die Verhältnisse der Intensitäten zueinander ergeben sich aus der Entartung $2j + 1$, dabei ist j der Gesamtdrehimpuls. Die Breite der Peaks wird über die Halbwertsbreite (engl. Full Width Half Maximum, FWHM) beschrieben, welche sich aus der natürlichen Linienbreite ΔE_n zusammensetzt. Eine Verbreiterung durch die Röntgenquelle und den Analysator tritt ebenfalls auf. Zusätzlich kommt es zu Auger-Übergängen, welche in Peakserien auftreten, wie es im Spektrum für Titan mit Ti(LMM) und Sauerstoff mit O(KLL) dargestellt ist. Die Buchstabenfolge beschreibt dabei jeweils die beteiligten Atomschalen. Neben diesen Peaks lässt sich ein großflächiger Untergrund ausmachen, welcher durch inelastisch gestreute Elektronen auftritt. Mit zunehmender Energie nimmt auch die Intensität

des Untergrundsignals sprunghaft im höherenergetischen Bereich der Elementpeaks zu. In dieser Arbeit werden mittels XPS die diskreten Peaks der emittierten Elektronen der Rumpfniveaus betrachtet. Die Elektronen der Valenzniveaus werden genauer mit der Valenzbandspektroskopie (s. Kapitel 3.1.2) untersucht.

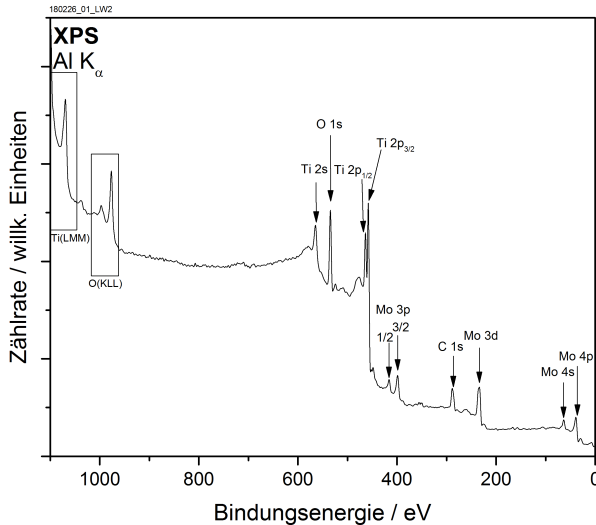


Abbildung 3.3: XPS-Übersichtsspektrum eines Titanblechs mit dünner TiO_2 Schicht

Peakflächenbestimmung

Zur Analyse einer Probe wird zunächst ein Übersichtsspektrum im Energiebereich von 0 eV bis 1100 eV aufgenommen (s. Abb. 3.3). Aus diesem kann die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Die Intensität der Peaks ist dabei direkt proportional zur Atomzahldichte im Probenvolumen. Zur Bestimmung der Intensität, ist es nötig eine Untergrundkorrektur durchzuführen. In dieser Arbeit wurde die Shirley-Korrektur verwendet [27].

Mit dem Programm CasaXPS [47] wird zunächst die Untergrundkorrekturen nach Shirley durchgeführt. Anschließend wird die Stöchiometrie berechnet, wobei sich der jeweilige Anteil der Elemente im Detektionsvolumen der Probe ergibt. Da die Intensität I direkt proportional zur Atomzahldichte N eines Elements x ist (vgl. Gleichung 3.8) [136], kann die prozentuale Konzentration des jeweiligen Elements nach Umstellen mit Gleichung 3.9 berechnet werden. Die Anteile der Komponenten werden in Atomprozent At% angegeben.

$$I_x = T D_e F_x A_0 f \Delta\Omega N_x \lambda_{in} \left(\frac{d\sigma_x}{d\Omega} \right) \quad (3.8)$$

$$c_x = \frac{N_x}{\sum N_i} \quad (3.9)$$

mit

T	Transmissionsfunktion des Analysators
D_e	Detektoreffizienz
F_x	durchschnittlicher Photonenfluss der Photoelektronenlinie
A_0	Oberfläche
f	Intensitätsanteil ohne Verluste
$\Delta\Omega$	Akzeptanzwinkel Halbkugelanalysator
λ_{in}	inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen
$d\sigma_x/d\Omega$	differentieller Wirkungsquerschnitt Photoionisation der Photoelektronenlinie
N_i	Atomzahldichte aller Elemente

Detailspektren

Nach Analyse der stöchiometrischen Zusammensetzung der Probe, wurden Detailspektren der einzelnen Spezies mit höherer Auflösung aufgenommen. Dies ermöglicht es, genauere Informationen über die Bindungszustände der Atome zu bekommen. Eine Übersicht zum Auflösungsvermögen der verwendeten Anlage und der verschiedenen Einstellungen für die Übersichts- und Detailspektren sind in Kapitel 3.1.1 zu finden. Auf Grund der chemischen Umgebung erfahren Atome sogenannte *chemical shifts*, meist zu höheren Bindungsenergien. Die Stärke der Verschiebung hängt häufig von dem Oxidationszustand ab. Bei einer Oxidation werden dem Atom Elektronen entzogen. Die Folge davon ist eine geringere kinetische Energie, was in einer höheren Bindungsenergie resultiert. Die Ausprägung einer solchen Verschiebung ist von Element zu Element unterschiedlich. So ist die Auswirkung der Änderung der Ionisierungsenergie bei Elementen mit hoher Ionisierungsenergie größer, bei denen mit kleinerer hingegen geringer [75]. Die maximale Verschiebung z.B. im Si 2p Detailpeak beträgt 3,9 eV für die Oxidationszahl +4. Weitere *chemical shifts* im Si 2p-Peak sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Neben den Verschiebungen kann es zu weiteren Sekundärstrukturen kommen, welche von Briggs et al. [32] und Holm et al. [75] ausführlich beschrieben werden. Sie entstehen durch gleichzeitige Ionisierung eines Valenzelektrons, welches darauf in ein höher liegendes, unbesetztes Orbital gehoben wird. Dadurch vermindert sich die kinetische Energie. Es kommt zu einer Peakausbildung bei höheren Bindungsenergien, weshalb dieser *Shake-up Satellit* genannt wird. Ein *shake-off* entsteht, wenn das Valen-

Tabelle 3.2: Oxidationszahlabhängiger shift im Si 2p Detailorbital [70, 72, 60]

Oxidationszahl	chemical shift [eV]	Position [eV]
0	0	99,7
+1	0,95	100,7
+2	1,75	101,5
+3	2,48	102,2
+4	3,9	103,6

zelektron über das Vakuumniveau gehoben wird, wodurch ein zweifach ionisiertes Atom mit folglich zwei Löchern zurück bleibt.

Des Weiteren kann es zu Asymmetrie-Effekten kommen, welche meist bei Metallen zu erkennen sind. Sie entstehen durch unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-niveaus und *shake-up* Prozessen. Nicht nur Metalle zeigen diesen Effekt, so kann er auch bei graphitartigem Kohlenstoff auftreten (vgl. Abbildung 3.4).

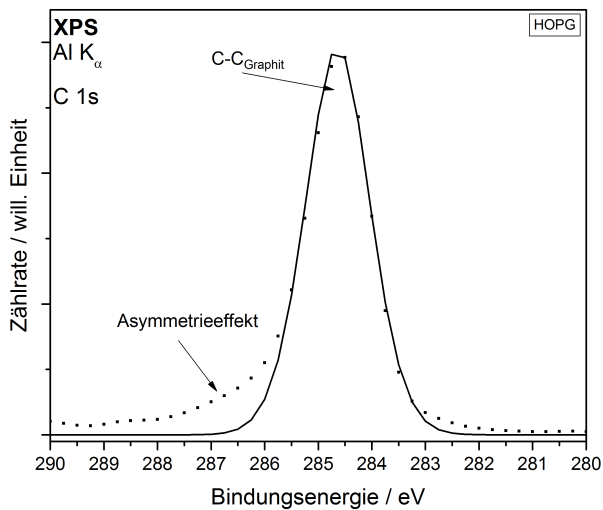


Abbildung 3.4: C1s Detailpeak vom graphitartigen Kohlenstoff HOPG (engl. highly ordered pyrolytic graphite) mit Sekundärstruktur

Häufig sind die Sekundärstrukturen auf Grund geringer Auflösung nicht genau herausgearbeitet. Sie treten als Linienverbreiterung auf. Hilfreich diese Effekte zu erkennen ist dabei die FWHM, da diese eine für eine einzelne Spezies anlagenspezifische Breite besitzt (vgl. Kapitel 3.1.1). Eine zusätzliche Bindungsart und/oder Sekundärstruktur resultiert folglich in einer höheren FWHM.

Schichtdickenbestimmung

Im Laufe dieser Arbeit werden verschiedene Einflüsse auf die Schichtabscheidung diskutiert. Detailspektren liefern Informationen über die Bindungszustände. Für quantitative Aussagen der Schichtabscheidung wurden die Schichtdicken der abgeschiedenen Schichten berechnet. Anhand dieser lassen sich vergleichbare Aussagen über die verschiedenen Einflüsse durch Berechnungen von z.B. Abscheideraten treffen. Im Bereich bis zu 100 atomaren Monolagen [176] ist es möglich mit XPS eine Aussage über die Schichtdicke treffen zu können. Dafür wird die Intensitätsänderung des Referenzpeaks vor und nach dem Abscheiden einer Schicht genauer betrachtet. Für die Berechnung kann die Intensitätsänderung des Substrates betrachtet werden, wenn davon ausgegangen wird, dass es sich um eine homogene Schicht ohne Löcher oder Bereiche mit höherer Schichtdicke handelt. Dafür ist es notwendig vor jeder Beschichtung eine Referenzmessung durchzuführen. Die Schichtdicke d wird dann über die Gleichung 3.10 berechnet [45].

$$d = \lambda \cdot \cos\theta \cdot \ln \frac{I_0}{I_d} \quad (3.10)$$

mit der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen in der Beschichtung λ , dem Winkel zwischen der Probennormalen und der Detektionsebene θ , der Intensität des Substrates vor der Beschichtung I_0 und nach der Beschichtung I_d .

Eine weitere Möglichkeit die Schichtdicke zu bestimmen, ist die Methode nach CARLSON [23, 24]. Er betrachtet eine klar abgrenzende Oxidschicht zu einem Metallsubstrat über Verhältnisse der Atomzahldichten der Metall- und Oxidatome. Diese Methode wird für die Vollständigkeit erwähnt, wurde im Zuge dieser Arbeit jedoch nicht verwendet, da es zu einer größeren Fehlerfortpflanzung durch mehrere Annäherungen kommt.

3.1.2 Valenzbandspektroskopie

Das folgende Kapitel gibt einen kurzen theoretischen Überblick über die Valenzbandspektroskopie. Anders als bei XPS werden hier nicht die emittierten Elektronen der Rumpfniveaus betrachtet, sondern die der Valenzbänder. Dafür können zwei Messmethoden verwendet werden. Zum einen wurde die Metastabilenelektronenspektroskopie (engl. Metastable Induced Electron Spectroscopy, MIES) verwendet. Hierbei handelt es sich um eine äußerst oberflächensensitive Methode. Im Vergleich dazu wird kurz auf die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) eingegangen.

Metastable Induced Electron Spectroscopy (MIES)

Gelangen Moleküle, Ionen oder Elektronen nahe genug an eine Oberfläche, sodass sie mit dieser in Wechselwirkung treten können, kommt es zum Ladungstransfer. Dabei wird einer der Gegenspieler an- bzw. abgeregt, wobei es unter anderen zur Emission eines Elektrons kommen kann. Dieses beinhaltet Informationen, welche spektroskopisch verwertet werden können. Im Falle von MIES tritt die Probenoberfläche mit metastabilen Helium (He^*) in Wechselwirkung. Diese haben eine thermische Energie von 58 meV [114]. Diese Energie ist zu gering in die Probenoberfläche einzudringen, weshalb auch mechanisches Sputtern ausgeschlossen werden kann. Die Spektren enthalten demnach ausschließlich Informationen aus der obersten Atomlage. Damit ist diese Methode besonders oberflächensensitiv und zerstörungsfrei. Ausführlich wird MIES in den Arbeiten von Voigts [50], Höfft [127] und Maus-Friedrichs et al. [113, 112] beschrieben.

Die MIES-Quelle

Das benötigte He^* wird simultan mit Helium He(I) -Photonen von einer Energie von 21,21 eV, welches für die UPS-Messungen benötigt wird, in der MIES/UPS-Quelle erzeugt. Diese befindet sich an der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen UHV-Anlage, mit welcher ebenfalls die XPS-Messungen durchgeführt wurden. In Abbildung 3.2 ist die Position der Quelle dargestellt. Die Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau der Quelle, welche sich in drei Teile, die Entladungskammer, die Quellschleife und die Pufferkammer unterteilen lässt. Zunächst wird das Helium durch eine Hohlkathode in die Entladungskammer geleitet. Es kommt zur Gasentladung, bei der durch Elektronenstoß vorrangig He^* und He(I) gebildet wird. Danach gelangen diese durch eine Öffnung der Anode in die Quellschleife in der ein Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar herrscht. Dort wird eine zweite Gasentladung gezündet, wodurch es zu einer Erhöhung der Anzahl gewünschter Teilchen kommt.

Die angeregten Teilchen gelangen über einen Skimmer, welcher zur Formung und Führung des Strahles dient, in die Pufferkammer. Der Druck ist in diesem Bereich geringer und beträgt $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Fremtteile wie Elektronen und Ionen werden durch Kondensatorplatten abgelenkt und damit aus dem Primärstrahl entfernt. Dieser

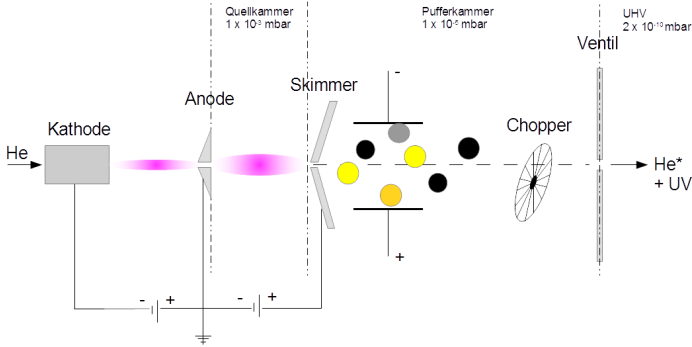


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der MIES/UPS Quelle, nach [155, 50]

beinhaltet nun neben großteils He^0 auch He^* und $\text{He}(\text{I})$ -Photonen. Diese besitzen unterschiedliche Flugzeiten. Metastabile Heliumatome besitzen nur thermische Energie, weshalb sie langsamer sind als $\text{He}(\text{I})$ -Photonen, welche sich mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegen. Dieser Effekt wird sich zunutze gemacht, in dem die Teilchen durch einen Chopper getrennt werden können. So gelangen diese getrennt zur Probenoberfläche im UHV, was es möglich macht MIES- und UPS-Spektren simultan aufzunehmen. Die Detektion erfolgt dann wie im Kapitel 3.1.1 beschrieben.

Metastabiles Helium und dessen Abregung

Bei metastabilen Helium befindet sich ein Elektron im 1s, das andere im 2s-Orbital. Je nach Ausrichtung der Spins zueinander (Spinquantenzahl S) ergeben sich zwei mögliche Niveaus von unterschiedlicher Anregungsenergie E^* und Lebensdauer. Singulett He^* im $^1\text{S}_0(1s2s)$ Niveau wird auch Parahelium genannt. Hierbei ist der Spin im 2s antiparallel zu dem im 1s Orbital. Die Lebensdauer ist mit $2 \cdot 10^{-2}$ s [171] vergleichsweise lang. Der Triplett-Zustand (Orthohelium) $\text{He}^* \ ^3\text{S}_1(1s2s)$ weist jedoch eine deutlich höhere Lebensdauer mit $2 \cdot 10^3$ s auf [42]. In diesem Zustand ist der Spin des Elektrons im 2s parallel zum Elektron im 1s Zustand. Die Lebensdauern beider metastabilen Zustände des Heliums erklären sich über die Auswahlregeln $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$ und $\Delta S = 0$ für optische Übergänge. Bei dem Orthohelium ist der Übergang in den 1s Zustand Pauli-Verboten, was die deutlich höhere Lebensdauer erklärt. Der Triplett-Zustand wird in der hier verwendeten Quelle bevorzugt erzeugt [59]. Hinzukommt, dass Metalloberflächen eine Umwandlung von Singulett in den Triplett-Zustand katalysieren [179]. Die Lebensdauer dieses Zustandes ist ausreichend hoch, um den Weg bis zur Probenoberfläche zurückzulegen bevor es zur Relaxion kommt. Damit ist der Triplett Zustand des metastabilen He^* der entscheidende für die MIES Messungen. Er ist stärker in der Intensität als der Singulett-Zustand.

Durch die Annäherung des He^* an die Probenoberfläche kommt es zum Ladungstransfer. Eine Abregung erfolgt durch Elektronenemission. Zwei der möglichen Abregungsprozesse werden im Folgenden kurz beschrieben. Zum einen kann es zur *Augerabregung*, auch *Auger Deexcitation (AD)* genannt, kommen. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

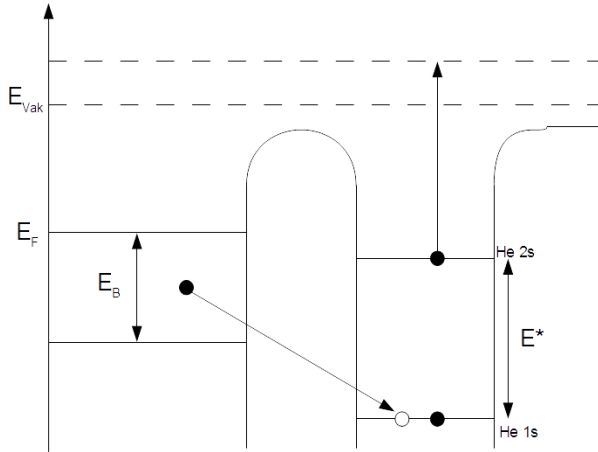


Abbildung 3.6: Augerabregung

Ein Elektron mit der Bindungsenergie E_B aus einem besetzten Zustand der Probenoberfläche wird in den unbesetzten Zustand des He^* angeregt. Das Elektron im $\text{He } 2s$ wird mit der Energie $E_B - E_{1s}$ emittiert. Dieser Prozess ist bei jeder Probenoberfläche möglich und kann ähnlich wie das UPS-Spektrum interpretiert werden, da es sich in beiden Fällen um einen Ein-Elektronen-Prozess handelt. In Konkurrenz zu diesem Prozess stehen die *Augerneutralisation (AN)* und die *Autoionisation (AU)*. Beide sind Abregungsprozesse nach einem *Resonanten Transfer (RT)*, welcher in Abbildung 3.7 dargestellt ist und sind in den Arbeiten von Voigts [50] und Höfft [127] genau beschrieben.

Zum Resonanten Transfer kommt es, wenn die Wellenfunktionen des $2s$ -Orbitals der Probenoberfläche und des metastabilen Projektils sich überlappen. Die Wahrscheinlichkeit dafür steigt mit abnehmender Entfernung und macht einen Tunnelprozess der Elektronen in resonante unbesetzte Zustände möglich, ohne dass es zu einem Energieverlust kommt. In welche Richtung dieser Prozess stattfindet hängt von der Austrittsarbeit und der elektronischen Struktur der Probe ab. Bei einer leitenden Probe, kann das $2s$ Elektron des He^* in einen unbesetzten Zustand der Probe tunneln, wenn dieser Zustand oberhalb von E_F liegt. Die Abregung nach einem resonanten Transfer erfolgt dann über

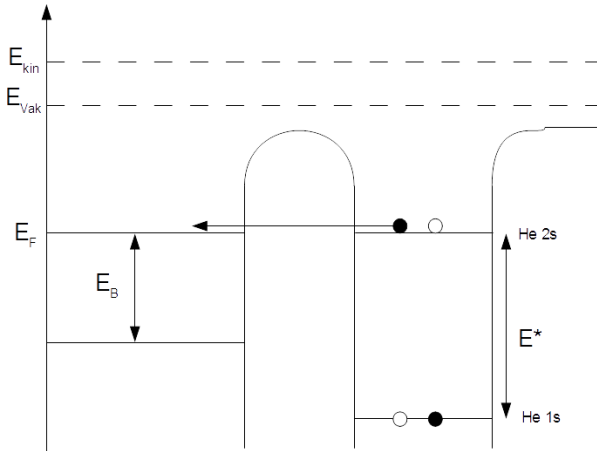


Abbildung 3.7: Resonanter Transfer

einen AN- oder AU-Prozess, je nach Beschaffenheit der Probe. In Abbildung 3.8 ist der AN-Prozess dargestellt.

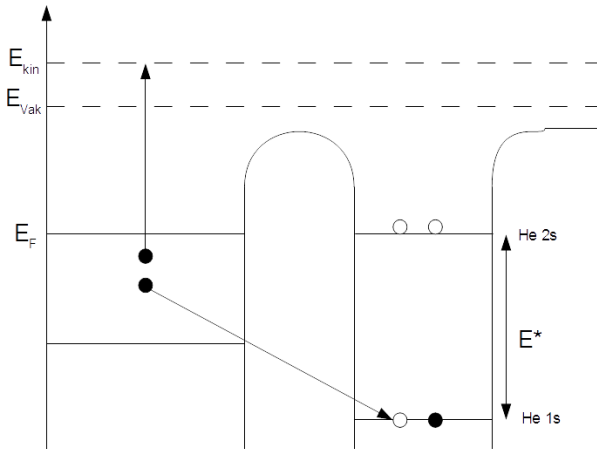


Abbildung 3.8: Augerneutralisation

Durch den resonanten Transfer befindet sich das positive Heliumion He^+ nahe der Oberfläche. Das 1s des Heliums ist nur mit einem Elektron besetzt. Das Orbital kann durch ein Elektron der Oberfläche aufgefüllt werden. Dabei kommt es zu überschüssiger Energie, welche durch Emission eines Elektrons der Oberfläche abgegeben wird.

Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Ebenfalls für die Untersuchung des Valenzbandes wird die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) verwendet, welche von Ertl und Küppers ausführlich beschrieben wird [45]. Ebenso wie bei XPS beruht diese Methode auf dem Photoelektrischen Effekt. Die Probe wird hierbei mit Ultraviolett-Photonen im Energiebereich von 3 - 100 eV bestrahlt. Dadurch herausgelöste Valenzelektronen aus der Probenoberfläche können dann im HKA detektiert werden. Das Prinzip der Detektion wurde bereits zuvor im Kapitel 3.1.1 beschrieben. Als Photonen werden im Labor meist He(I)-Photonen verwendet. Deren Erzeugung sowie die Bestrahlung der Probe, finden simultan mit dem He* für die MIES-Messungen statt und ist im Kapitel 3.1.2 beschrieben. Bei UPS-Prozessen ist jeweils ein Elektron aus der Probe beteiligt, ebenso wie bei den MIES-AD-Prozessen. Damit können, sofern es sich bei MIES hauptsächlich um einen AD-Prozess handelt, beide Spektren ähnlich interpretiert werden. Grundlegend unterschieden sich die beiden Methoden in ihrer Informationstiefe. MIES bildet lediglich die oberste Atomlage ab, während es bei UPS typischerweise möglich ist Informationen über die ersten drei Atomlagen einer Probenoberfläche zu gewinnen. Ausschlaggebend hierfür ist die höhere Eindringtiefe der He(I)-Photonen im Gegensatz zu den He*-Atomen.

3.2 Mikroskopische Methoden

Durch eine Beschichtung eines Substrates mit einem anderen Material kann sich die Oberflächentopographie ändern, was sich auf andere Bereiche auswirken kann. So verbessert eine rauere Oberfläche z.B. die Adhäsion zu einem anderen Material oder einer weiteren Beschichtung, eine glatte das Reflexionsverhalten. Im Verlauf dieser Arbeit wird die Oberflächenbeschaffenheit mikroskopisch untersucht und Abhängigkeiten zu den verwendeten Beschichtungsbedingungen aufgezeigt. Dazu wurde die Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscope, AFM) und ein Konfokalmikroskop (engl. confocal laser scanning microscope, CLSM) verwendet.

3.2.1 Konfokale Laserrastermikroskopie

Der Begriff der konfokalen Mikroskopie wurde erstmals von C.J.R. Sheppard im Jahre 1977 erwähnt [150], fand jedoch danach lange Zeit keine Anwendung. Er beschrieb das Prinzip als ein „Zusammentreffen von Beleuchtungs- und Beobachtungsbrennpunkten“ [150]. Erst in den 1980er Jahren gewann die Methode im Bereich der Biologie deutlich an Interesse [178] und ist heutzutage dort nicht mehr wegzudenken [130]. Generell ist bei der Lichtmikroskopie ein großes, gleichmäßig ausgeleuchtetes Sichtfeld erwünscht. Jedoch gelangt die konventionelle Lichtmikroskopie bei unebenen oder dreidimensionalen Proben an ihre Grenzen. Im Gegensatz dazu steht das CLSM, welches es ermöglicht eben solche Proben darstellen zu können. Das Prinzip dieser Mikroskopie ist von Borlinghaus ausführlichst beschrieben [16].

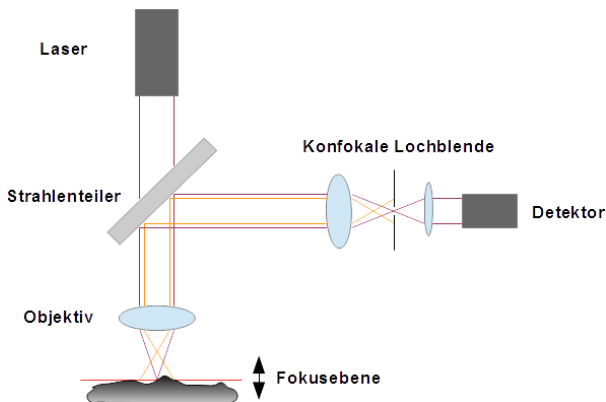


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau des CLSM

Die Abbildung 3.9 zeigt den schematischen Aufbau des CLSM und dessen Funktionsprinzip. Die Probe wird mit monochromatischem Laserlicht bestrahlt (Abb. 3.9, violette Linie), welches durch ein Objektiv auf die Probe fokussiert wird. Die reflektier-

ten Stählen werden durch einen Strahlenteiler auf eine konfokale Lochblende geleitet und vom Detektor detektiert. Reflektiertes Licht, welches nicht in der Fokusebene liegt, passiert nicht die Lochblende und wird infolge dessen nicht von dem Detektor detektiert (Abb. 3.9, orange Linie). Bei dieser Mikroskopie ist der Fokuspunkt klein, jedoch setzt sich das Aufnahmebild aus mehreren einzelnen Punkten zusammen. Diese werden in der Ebene und über die Tiefe der Probe aufgenommen. Es entsteht ein gleichmäßig dreidimensionales Bild. Daraus lassen sich topographische Informationen gewinnen und Analysen zu Partikelverteilungen und Rauigkeiten durchführen. In dieser Arbeit wurden die CLSM Aufnahmen mit dem konfokalen Laserrastermikroskop von *Keyence* des Typs *VK-X210* gemacht. Der Laser sendet Licht der Wellenlänge 408 nm mit einer Leistung von 0,95 mW aus. Es erreicht eine Auflösung von 10 nm in der vertikalen und von 130 nm in der lateralen Ebene [91]. Die Analyse und Darstellung wurde mit der *Keyence Analyse Software 3.2* durchgeführt.

3.2.2 Rasterkraftmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie ist es möglich eine Oberfläche bis auf einige Nanometer genau darzustellen. Diese Methode wird in dieser Arbeit dazu verwendet, die Rauheit der Oberfläche zu bestimmen und Abhängigkeiten von den Beschichtungsbedingungen aufzuzeigen. Binnig et al. haben diese Methode erstmals 1986 beschrieben [12]. Das Grundprinzip dieser Methode beruht auf der Nahfeldwechselwirkung zweier Gegenstände miteinander. Dieses wird über das *Lennard-Jones-Potential* beschrieben [78], welches die Gesamtkraft aus abstoßenden und anziehenden Kräften in Abhängigkeit des Abstandes beschreibt. Die Probe befindet sich dabei auf einem Piezotisch, womit diese lateral und vertikal verfahren werden kann. Der Oberfläche wird eine Blattfeder (engl. Cantilever) angenähert, sodass diese in Wechselwirkung mit der Probenoberfläche kommt. In Abbildung 3.10 ist das Funktionsprinzip schematisch dargestellt.

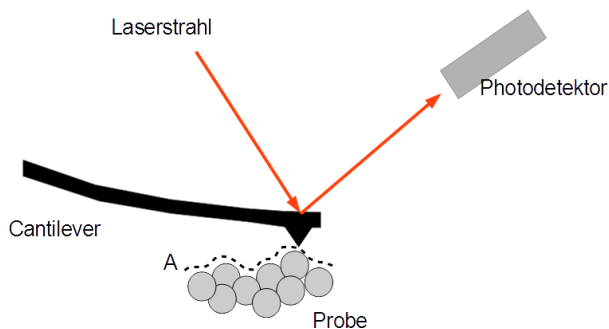


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Funktionsweise des AFM; A beschreibt den Weg des Cantilevers oberhalb der Probenoberfläche

An dem äußersten Rand des Cantilevers ist eine sehr feine Spitze mit einem Radius von ca. 10 nm angebracht. Durch die Wechselwirkungen wird der Cantilever unterschiedlich stark verbogen, was mit Hilfe eines Laserstrahls detektiert werden kann. Dieser ist auf die reflektierende Oberfläche des Cantilevers fokussiert. Durch die Verbiegung ändert sich der Winkel des Laserstahleinfalls auf den Photodetektor. Dieses Signal wird genutzt, um ein Bild der Probenoberfläche darzustellen.

Die Probenoberfläche kann in drei unterschiedlichen Betriebsmodi vermessen werden, welche von Kluge beschrieben wurden [94]. Der *Kontaktmodus* wird vorrangig bei harten, glatten Proben verwendet. Dabei kommt die Spitze des Cantilevers in direkten Kontakt mit der Probenoberfläche. Durch das Verfahren der Probe zum Cantilever kann es dabei zu Veränderungen der Probenstruktur durch die Cantileverspitze kommen. Bei zu großen Höhenunterschieden kann es zum Bruch des Cantilevers durch zu geringe Flexibilität kommen. Dieser Modus kann auch im *Modus mit konstanter Kraft* durchgeführt werden. Anders als bei den anderen Modi, wird die Topographie über die Piezospannung gemessen und dargestellt. Die Kraft zwischen der Cantileverspitze und der Probe wird dabei konstant gehalten und der Probestisch der Oberflächenbeschaffenheit dementsprechend verfahren. Dieser Modus eignet sich für hochauflösende Darstellungen, benötigt jedoch eine deutlich höhere Messzeit. Für besonders schnelle Scanvorgänge eignet sich der *Modus mit konstanter Höhe*, welcher ebenso zum Kontaktmodus zählt. Der Abstand wird hier nicht konstant zur Oberfläche gehalten sondern nicht nachgeregelt, wenn sich die Höhe der Oberfläche ändert. Hierbei ist es nötig die Topographie der Probe vorher abschätzen zu können. Andernfalls kann es zur Kollision der Cantileverspitze mit der Oberfläche kommen. Ist der Abstand zu hoch, kann es zum Verlust der Wechselwirkung kommen und damit zu keiner Verbiegung des Cantilevers. Der zweite Modus ist der *Nichtkontaktmodus*, welcher die höchste Auflösung besitzt. Die Spitze des Cantilevers kommt dabei nicht mit der Probenoberfläche in Kontakt, sondern oszilliert im geringen Abstand mit ihrer Eigenfrequenz. Durch Wechselwirkung mit der Probe und die damit verbundene Krafteinwirkung auf den Cantilever, verändert sich dessen Frequenz. Auf Grund der hohen Auflösung empfiehlt es sich diesen Modus im Hochvakuum zu betreiben, da kleinste Verunreinigungen ebenfalls detektiert werden können. Als letztes ist der *Intermittierende Modus* auch *Tapping Mode* zu nennen. Dieser wurde für die Messungen im Rahmen der Arbeit verwendet. Der Cantilever wird bei diesem Modus in Schwingungen naher der Oberfläche gebracht, sodass es zum kurzzeitigen Kontakt mit dieser kommt. Durch Änderung der Oberflächenbeschaffenheit ändert sich ebenfalls die Schwingungsamplitude, welches als Messsignal verarbeitet wird. Dieser Modus kann unter atmosphärischen Bedingungen verwendet werden und ist durch den geringen Kontakt zur Probe weitestgehend zerstörungsfrei. Nach Vermessung der Probenoberfläche, können aus den Abbildungen verschiedene Informationen gewonnen werden. Mit Hilfe des Programms *SPIP* von *Image Metrology A/S* können z.B. Partikelgrößen und-verteilungen und auch Rauigkeitsanalysen durchgeführt werden.

4 Probenpräparation

In den ersten beiden Kapiteln wurde die Theorie, welche die Grundlage für diese Arbeit bildet, behandelt. Es wurde genauer das Plasma und die DBE (vgl. Kapitel 2.1) sowie der Themenbereich dünner Schichten (vgl. Kapitel 2.2) betrachtet. Schlussendlich wurde ein Überblick über die Möglichkeiten der SiO_2 -Beschichtungen gegeben und die neue Zwei-Stufen-Methode eingeführt (vgl. Kapitel 2.3). Im zweiten Kapitel folgte die Theorie der Analysemethoden, welche in dieser Arbeit verwendet wurden. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Probenpräparation. Dafür wird der Aufbau der Reaktionskammer und Plasmaelektrode skizziert sowie ein Überblick über die durchgeführten Arbeiten gegeben. Im Anschluss daran werden die mikroskopischen und spektroskopischen Referenzmessungen der verwendeten Substrate beschrieben und diskutiert.

4.1 Apparatives

Das Abscheiden der dünnen Schichten erfolgt in der selben UHV-Anlage, in welcher auch die XPS- und MIES/UPS-Messungen durchgeführt werden. Die dafür notwendige Reaktionskammer bildet die Transferkammer, über welche der Zugang zur Anlage über eine Zugangsklappe und zum UHV möglich ist. Abbildung 4.1 zeigt die Transferkammer an der UHV-Anlage.

Da in der Transferkammer ein höherer Druck herrscht, ist diese mit einem Ventil von der UHV-Kammer getrennt. Mit einer Drehschieberpumpe wird ein Vordruck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar über den Bypass aufbaut. Mittels einer Turbomolekularpumpe werden anschließend dann $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Abbildung 4.2 zeigt den Aufbau der Transferkammer schematisch. Die für die Plasmabehandlungen notwendige Plasmaelektrode ist an der Seite der Transferkammer angebracht. Mit Hilfe des Bypasses wird ein Entfernen von Restgasen und die Einstellung eines kontinuierlichen Gasflusses für Probenbehandlungen möglich. Über ein Gaseinlasssystem mit Manometer können verschiedene Gase und Gasgemische in die Transferkammer geleitet werden. Zusätzlich ist ein Verdampfer *Evaporator TCE-BSC* der Firma *Kentax* an die Transferkammer angebracht. Dadurch können Substanzen mittels Sublimation auf unterschiedlichen Substraten aufgebracht werden. Die Proben werden mit einem Transferstab innerhalb der Kammer positioniert. Dieser macht eine vertikale Einstellung und ein Einbringen in die UHV-Kammer möglich.

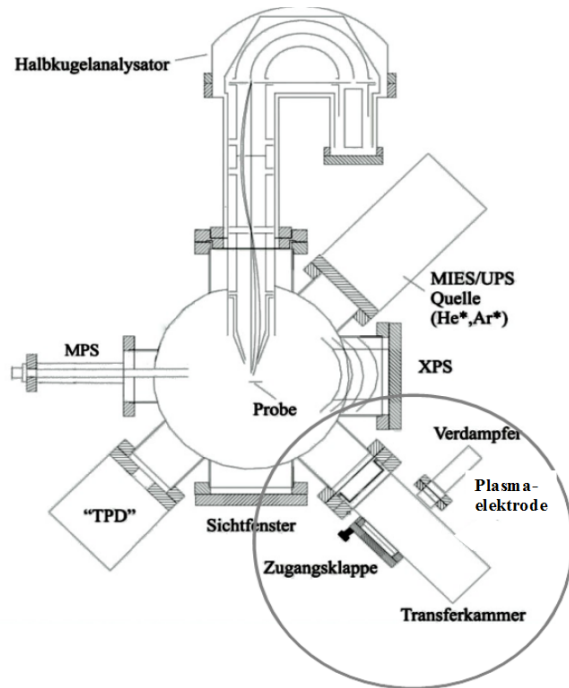


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Lage der Transferkammer an der UHV-Anlage, verändert nach [100].

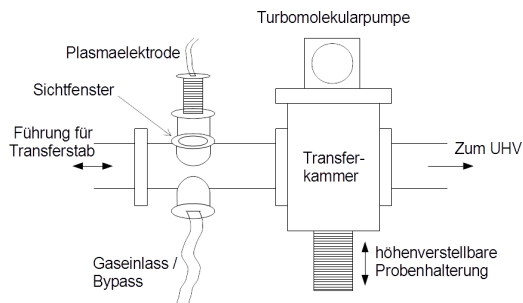


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Transferkammer mit Plasmaelektrode und Gaseinlasssystem.

Die Plasmaelektrode

Die DBE für die PECVD-Beschichtung wird mit einer Plasmaelektrode, welche in die Transferkammer hineinragt, gezündet. Abbildung 4.2 zeigt die Position schematisch. Der Gaseinlass und der Bypass befinden sich ebenfalls nahe der Plasmazone.

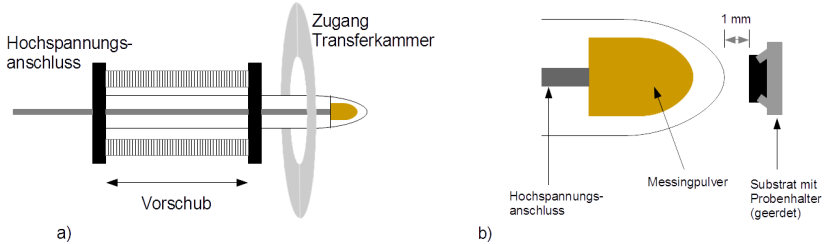


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Plasmaelektrode; a) vollständige Plasmaelektrode mit Anschluss zur Transferkammer; b) Position der Plasmaelektroden spitze zur Probenoberfläche.

In der Abbildung 4.3 ist der Aufbau der Plasmaelektrode schematisch dargestellt. Abbildung 4.3 a) zeigt den vollständigen Aufbau und Anschluss an die Transferkammer. Der Abstand zur Probe lässt sich mit Hilfe eines Vorschubes einstellen. Außerhalb der Kammer befindet sich der Hochspannungsanschluss. Der vordere Teil der Elektrode ragt in die Transferkammer und ist in Abbildung 4.3 b) dargestellt. In einem Quarzglas

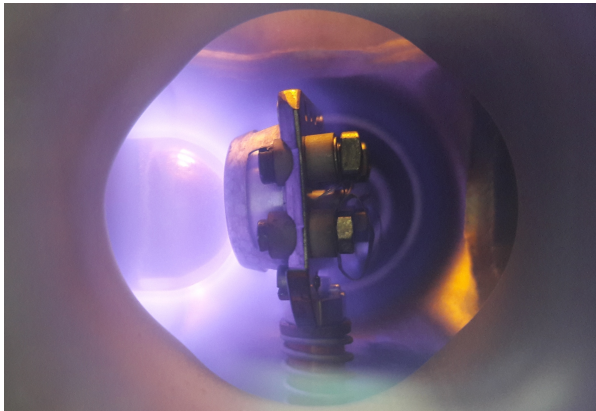


Abbildung 4.4: Luftplasmabehandlung eines Substrates im Probenhalter bei Atmosphärendruck.

befindet sich an der abgerundeten Spitze Messingpulver, welches als Hochspannungselektrode dient. Das Quarzglas stellt das Dielektrikum (s. Kapitel 2.1.1) dar und besitzt

4 Probenpräparation

eine Dicke von 2,4 mm. Die zu beschichtende Probe wird mit dem Transferstab in Position direkt vor die Spitze der Plasmaelektrode gebracht. Dieser dient ebenso als geerdete Elektrode für den Beschichtungsprozess.

In dieser Arbeit wurde für alle Beschichtungen ein Abstand von ca. 1 mm gewählt. Es werden Substrate mit den Abmessungen $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ verwendet. Diese werden in einem Probenhalter, welcher aus Molybdän besteht, befestigt. Die Hochspannung wird durch eine Impulsspannungsquelle (hergestellt vom Ingenieurbüro *Dr. Jürgen Klein*) erzeugt, welche Spitzenspannungen von 20 kV und Wiederholungsraten von maximal 30 kHz erreicht. Die Pulsenergie liegt zwischen 0,4 – 40 mJ. In der Abbildung 4.4 ist beispielhaft eine Luftplasmabehandlung einer beliebigen Probe dargestellt. Die Probe befindet sich in der Transferkammer auf dem Transferstab, eingespannt im Probenhalter. Auf der Linken Seite ragt die Spitze der Plasmaelektrode an die Probe bis auf 1 mm heran. Es ist deutlich das Messigpulver und das Dielektrikum zu erkennen. Das farbige Leuchten stammt vom gezündeten Plasma und ist farblich typisch für stickstoffhaltige Gase.

4.2 Beschichtungsmethodik

Im Laufe dieser Arbeit werden die Einflüsse der verschiedenen Parameter auf die Schichtabscheidung betrachtet und diskutiert. Im Fokus liegen die äußeren Einflüsse und die des Substrates auf die Primer- als auch die resultierende Oxidschicht. Zu den äußeren Einflüssen zählen die Partialdruckveränderungen, die Behandlungszeiten, die Entladungscharakteristik und die Wahl der Sauerstoffquelle für die Oxidation. Die Analyse erfolgt zum einen mikroskopisch und zum anderen spektroskopisch. Im Anhang sind die variierten Parameter der Versuchsreihen in Tabelle 9.1 bis 9.2 aufgeführt.

Es wurden zwei unterschiedliche Substrate verwendet. Der Großteil der Beschichtungen erfolgte auf einem Titanblech, welches mit einer dünnen natürlichen Oxidschicht belegt ist. Weitere Beschichtungen wurden auf HOPG (engl. highly ordered pyrolytic graphite), wobei es sich um graphitartigen Kohlenstoff handelt, abgeschieden. Die Oberfläche ist weitestgehend sauerstofffrei. Durch diese unterschiedlichen Substrate können eventuelle Sauerstoffeinflüsse der Substratoberfläche betrachtet werden.

Um Einflüsse von anhaftenden Substanzen auf der Substratoberfläche ausschließen zu können, werden diese gereinigt. Dafür wurde das Titanblech nach dem Abschleifen mit SiC-Schleifpapier im Ethanol-Ultraschallbad für ca. 10 Minuten gereinigt. Nach einer kurzen Trocknungszeit wurde dieses dann mit Hilfe des Transferstabs in das UHV eingebracht. Etwaig verbliebene Rückstände des Ethanols wurden dann durch einen Heizvorgang auf ca. 600 °C bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar innerhalb von ca. 15 Minuten entfernt. HOPG weist eine Schichtstruktur auf, welche aus der sp_2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome resultiert. Es bilden sich Sechsringe mit kovalenten Bindungen. Die Bindung zwischen den Schichten ist nicht-kovalent und erfolgt über relativ schwache van-der-Waals-Bindungen. Diese Eigenschaft macht es möglich, dass die oberste Schicht mittels Klebestreifen entfernt werden kann, wodurch der Großteil der möglichen Verunreinigungen im Zuge dessen ebenfalls entfernt wird. Anschließend erfolgte ebenso ein Heizvorgang bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wie für das Titansubstrat für ca. 30 Minuten.

Für das PECVD-Verfahren wurde das quadratische 1 cm² große Substrat in einen Probenhalter aus Molybdän eingespannt. Mittels Transferstab wurde dieser dann im Abstand von 1 mm vor der Plasmaelektrode positioniert. Nach Einleiten des Gases und Erreichen des gewünschten Druckes wird das Plasma gezündet. Nach Reaktionsende wird das Restgas über den Bypass abgepumpt und das Vakuum der Transferkammer wieder hergestellt. Für die nachfolgende zweite Stufe, die Oxidation der zuvor abgeschiedenen Schicht, wird ebenso verfahren.

Die Beschichtung der Substrate erfolgte mittels DBE in der Transferkammer. Zur Abscheidung der Siliciumnitrid-Schicht in der ersten Stufe, im Folgenden Primer-Schicht genannt, wurde Silangas 5.0 (Linde AG, Reinheit 1,5 %, N₂ (5.6) 98,5 %) verwendet. Die Oxidation wurde zum einen mit atmosphärischer Luft und zum anderen mit reinem O₂-Gas 4.5 (Westfalen AG, 99,995 %) durchgeführt.

Das Beschichtungsverfahren birgt eine Vielzahl an Möglichkeiten, welche Einfluss auf die Beschichtung haben könnten. Einen stellt dabei der Abstand der Plasmaelektrode zur Probenoberfläche dar. Dieser wird manuell eingestellt und unterliegt damit stochastischen Abweichungen. Ist der Abstand zu groß kann es dazu kommen, dass sich keine Filamente ausbilden können. Ist der Abstand gering, kommt es nach Meiners et al. häufiger zur Zündung von Streamern und damit zu einem homogenen Plasma [116]. Hierbei ist eine gleichmäßige Anregung der Gasmoleküle die Folge, was Einfluss auf den Beschichtungsprozess und die Oxidation haben kann. Weiterhin kann es dazu kommen, dass die Oberfläche der Probe nicht senkrecht zur Plasmaelektrode steht. Dies kann zur einer ungleichmäßigen Abscheidung der Beschichtung führen und damit Abweichungen in der Schichtdicke über die Substratoberfläche zur Folge haben.

Neben dem Plasma haben auch das Precursorgas und dessen Verweilzeit einen Einfluss. Bevor das jeweilige Plasma gezündet wird, wird das Reaktionsgas zunächst in die Reaktionskammer geleitet, in der sich bereits die Probe befindet. Die Gaseinlasszeit variiert je nach Volumen des Reaktionsgases. Die Zeit nach Einlass bis zur Zündung ist bei allen Durchführungen identisch. Nach Abschalten des Plasmas wird das Restgas durch Vakuumpumpen aus der Reaktionskammer entfernt und das Vakuum erneut erzeugt. Auch dieser Prozess benötigt eine gewisse Zeit. Die Lagerung im Reaktionsgas kann zu einer weiteren unkontrollierten Reaktion auf der Probenoberfläche führen. Die Lagerung im sauerstoffhaltigen Gas führt gegebenenfalls zur weiteren Oxidation neben der kontrollierten im Plasma.

5 Referenzmessungen

Bevor ein Substrat beschichtet werden kann, ist es notwendig dessen Oberfläche zu kennen. Eine Abscheidung einer dünnen Schicht ist maßgeblich von der Beschaffenheit und chemischen Zusammensetzung dieser abhängig. Raue Oberflächen begünstigen eine Schichtabscheidung, da sie eine größere spezifische Oberfläche bieten. Je nach Art der aufzubringenden Beschichtung, ist eine hydrophobe oder hydrophile Oberfläche von Vorteil. Diese Eigenschaft ist von der ersten Atomlage bzw. den herausragenden Seitenketten auf der Oberfläche abhängig. Für eine bessere Einschätzung der Ergebnisse ist es deshalb von Vorteil vor Beginn jeder Beschichtung eine Referenzmessung durchzuführen. Im Folgenden sind die Referenzmessungen der Substrate aufgeführt. Es wurden Titan und HOPG mit den Maßen $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ verwendet. Die Messungen wurden an gereinigten Substraten durchgeführt. Die Reinigung ist in Kapitel 4.2 beschrieben.

5.1 Titan

Ein Großteil der Beschichtungen und Messungen wurden auf Titan als Substrat durchgeführt. Dafür wurde ein 1 mm dickes Titanblech mit einer Reinheit von 99,6 % der Firma *MaTecK GmbH* verwendet. Titan besitzt eine natürliche äußere Schicht aus Titanoxid, weshalb für die Reaktionen von einem oxidischen Substrat ausgegangen werden muss. Da Silan eine hohe Affinität zu Sauerstoff besitzt, kann davon ausgegangen werden, dass diese dünne Schicht einen Einfluss auf die Abscheidung hat. Im Folgenden werden die Referenzmessungen des Titansubstrates aufgeführt. Diese sind unterteilt in mikroskopische und spektroskopische Betrachtungen.

5.1.1 Mikroskopische Messungen

Abbildung 5.1 zeigt die Lichtmikroskop-Aufnahme des Titansubstrates. Es wurde mit einem Lichtmikroskop des Typs *VHX-1000* von *Keyence* in 12-facher Vergrößerung aufgenommen. Es sind bereits in dieser Aufnahme Polierriefen zu erkennen, welche durch das mechanische Reinigen mittels Schleifpapier entstehen.

Die Betrachtung unter dem CLSM in Abbildung 5.2 macht diese deutlich sichtbar. Mit Hilfe der Analyse Software ist es möglich die Oberfläche im Linienprofil zu betrachten (vgl. Abb. 5.3 c)). Daraus ergibt sich im Zahlenmittel eine Tiefe der Polierriefen von $2 \text{ }\mu\text{m}$. Die Oberflächenrauheit R_q beträgt betrachtet über die Gesamtfläche $0,5 \text{ }\mu\text{m}$.

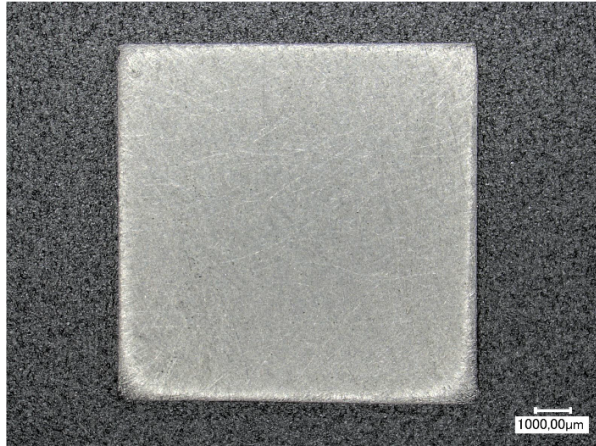


Abbildung 5.1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Titanreferenz.

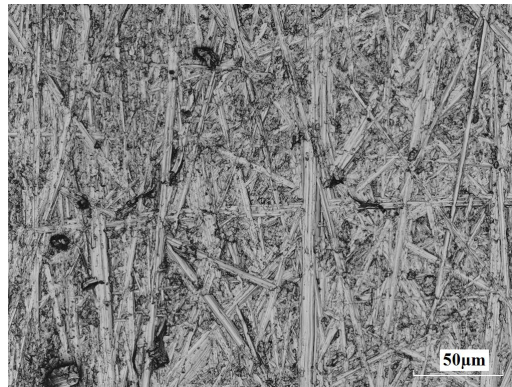


Abbildung 5.2: CLSM-Aufnahme der Titanreferenz.

Zusätzlich sind kleine Partikel zu erkennen. Dabei kann es sich um Verunreinigungen wie Staub handeln, da die CLSM-Messung nicht unter Vakuum durchgeführt wurde. Für die spektroskopischen Messungen wird davon ausgegangen, dass sich keine Partikel auf der Oberfläche befinden. Grund dafür ist das direkte Einbringen in die UHV-Anlage nach Reinigung im Ultraschall-Ethanolbad.

Die Polierriefen sind ebenfalls in den AFM-Aufnahmen zu erkennen (s. Abb. 5.4). Diese sind als deutliche Kanten oder längliche Vertiefungen zu erkennen, welche nach der 3D-Aufnahme in Abbildung 5.4 c) eine Tiefe bis zu 700 nm erreichen können. In Einzelfällen kann ein größerer Wert nicht ausgeschlossen werden. Zur detaillierten

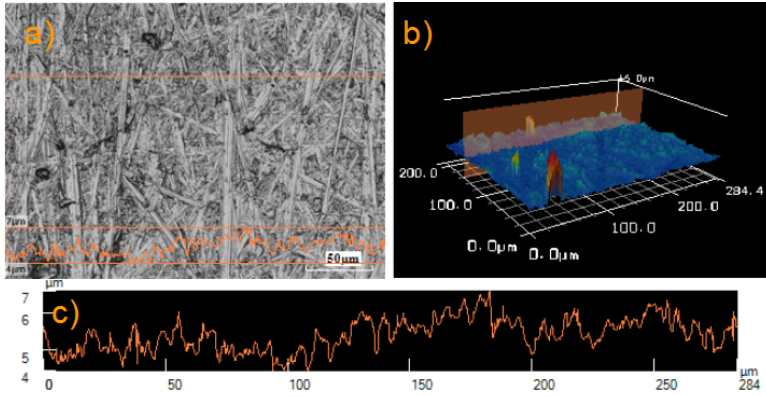


Abbildung 5.3: Linienprofilmessung der CLSM-Aufnahme der Titanreferenz; a) CLSM-Aufnahme mit Markierung der Linienprofilmessung, b) 3D-Darstellung, c) Linienprofil.

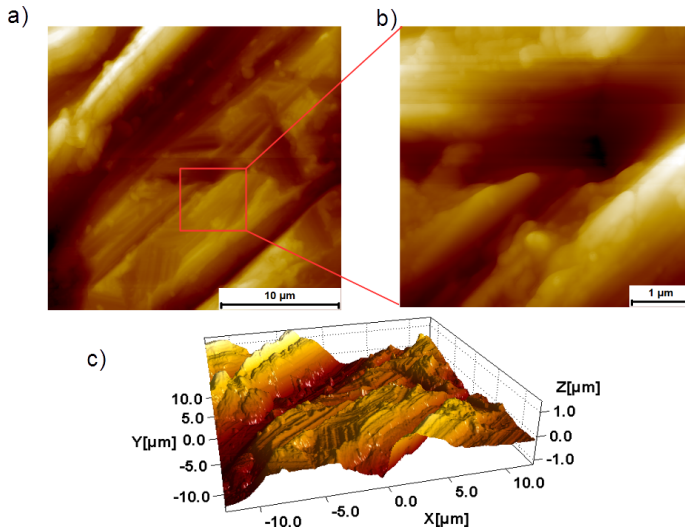


Abbildung 5.4: AFM-Aufnahme der Oberfläche der Titanreferenz; a) Auflösung 25 x 25 µm² b) Auflösung 5 x 5 µm² c) 3D-Darstellung der 5 x 5 µm² Auflösung.

Betrachtung der chemischen Beschaffenheit des Titans werden im Weiteren die spektroskopischen Betrachtungen herangezogen.

5.1.2 Spektroskopische Messungen

In Abbildung 5.5 ist das XPS-Übersichtsspektrum der Titanreferenz dargestellt. Es zeigt die Zusammensetzung der Oberfläche nach dem Heizvorgang, wodurch ein Großteil der oberflächlichen Verunreinigungen entfernt wurden. Die auftretenden Orbitale entsprechen mit Ti 2s und Ti 2p denen für Titan üblichen. Letzterer weist eine Doppelstruktur mit Ti $2p_{1/2}$ und Ti $2p_{3/2}$ auf. Zusätzlich sind ein O 1s- und C 1s-Orbital auszumachen. Die Orbitale des Molybdän 3p, 3d, 4s und 4p stammen vom Probenhalter und sind häufig in den Spektren zu finden. Es wurden verschiedene Probenhalter mit unterschiedlicher Größe der Aussparung für die Probe verwendet. Daher kann es zu unterschiedlichen Anteilen an Molybdän im Detektionsbereich kommen und damit zu Schwankungen der Intensität der Molybdänorbitale. Weiterhin entstehen Intensitätsänderungen wenn der Probenhalter beim Beschichtungsverfahren ebenfalls beschichtet wurde. Diese sind abhängig von der Schichtdicke, welche bei steigender Dicke zu einer Abnahme der Intensität führt. Die genauen Bindungsenergien, Anteile und FWHM der Orbitale sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Es wurde dabei nur ein Orbital pro Element ausgewählt.

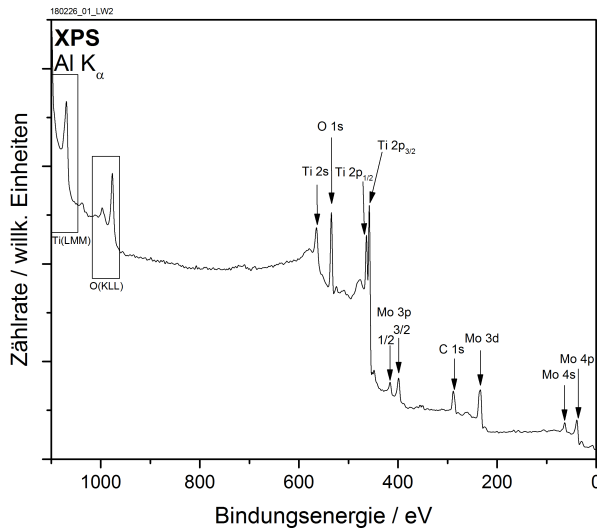


Abbildung 5.5: Referenzmessung XPS-Übersichtsspektrum der Titanblechs mit dünner TiO_2 -Schicht

Es ist zu erkennen, dass auf der Substratoberfläche der größte Anteil aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht. Nur 29 At% können dem Ti 2p-Orbital zugeordnet werden. Durch eine Betrachtung der Detailspektren lassen sich die Bindungsverhältnisse der vorhandenen Elemente klären. Das Detailspektrum des Ti 2p-Orbitals ist in

Tabelle 5.1: Übersicht Orbitalpositionen der XPS-Titanreferenzmessung.

	Bindungsenergie [eV]	Anteil [At%]	FWHM
O 1s	531,3	31	3,7
Ti 2p _{3/2}	454,9	28	3,4
C 1s	285,5	34	5,8
Mo 3d	231,0	7	6,4

Abbildung 5.6 dargestellt. Die Ti 2p-Doppelstruktur kann mit acht Verteilungskurven angenähert werden. Die detaillierten Positionen der einzelnen Bindungszustände sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

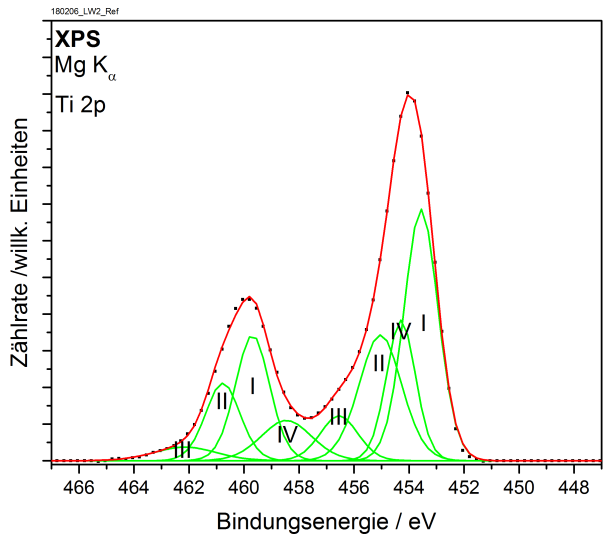


Abbildung 5.6: XPS-Detailliertes Ti2p-Spektrum von Titan.

Tabelle 5.2: Übersicht XPS-Detailpositionen des Ti 2p-Orbitals der Titanreferenz.

	Ti(0)		Ti(II)-Oxid		Ti(III)-Oxid		TiC	
Anteil	44		27		9		21	
Spin	3/2	1/2	3/2	1/2	3/2	1/2	3/2	1/2
Bindungsenergie [eV]	453,6	459,7	455,0	460,8	456,6	462,2	454,3	458,5

Es können vier unterschiedliche Bindungszustände ausgemacht werden. Neben reinem Titan (vgl. Abb. 5.6, I) bei 453,6 eV [11] mit dem größten Anteil können zwei unterschiedliche Titanoxide in Betracht gezogen werden. Titan(II)-Oxid liegt bei 455,0 eV

und wobei Titan(III)-Oxid bei 456,6 eV auftritt [11]. Das Vorhandensein weiterer anderer Titanoxide kann nicht ausgeschlossen werden und ist wahrscheinlich. Auflösungsbedingt ist es jedoch nicht möglich diese anzunähern. Grundsätzlich kann aber die Aussage getroffen werden, dass es sich bei dem Titanoxid um ein Oxid verschiedener Oxidationsstufen handelt. Die Struktur IV zeigt die Quelle für den detektierten Kohlenstoff, da diese bei 454,3 eV für die Bindung Ti-C steht [131]. Das C 1s-Detaillspektrum stimmt mit diesem Ergebnis überein und ist im Anhang einzusehen (vgl. Abb. 9.1). Neben dem Titancarbid zeigt sich im C 1s-Orbital die Bindung für aliphatischen Kohlenstoff bei 285,05 eV [79], welcher für kohlenstoffhaltige Verunreinigungen auf der Oberfläche steht. Titan wird aus FeTiO_3 im Kroll-Verfahren unter Einsatz von Kohlenstoff hergestellt [177]. Dieser besitzt eine gewisse Löslichkeit als Einlagerungsmischkristall in Titan [128]. Das Titansubstrat besitzt eine Reinheit von 99,6 %, womit vorhandener Kohlenstoff nicht ausgeschlossen werden kann. Durch den Heizvorgang ist es möglich, dass ein Teil des Kohlenstoffs an die Oberfläche des Substrates diffundiert und damit durch XPS detektierbar ist. Dass es sich dabei um Mo-C handelt ist ausgeschlossen, da die Messung des Probenträgers nur Molybdänoxide aufweist.

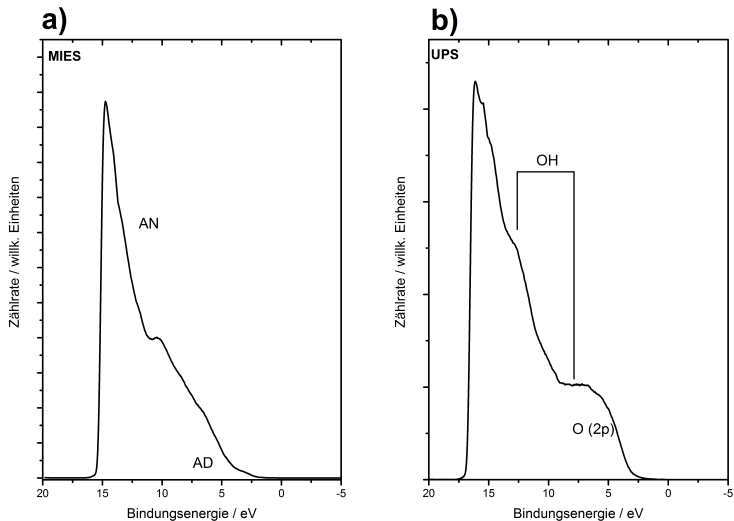


Abbildung 5.7: Valenzelektronenspektren der Titanreferenz, a) MIES-Spektrum b) UPS-Spektrum.

Die Anpassungen des Orbitals vom O 1s stimmen mit den des Titan ebenfalls überein und sind im Anhang in Abb. 9.2) einzusehen. Im O 1s-Orbital lässt sich neben dem Titanoxid bei 531,0 eV [101, 102] noch Molybdänoxid bei 529,9 eV [81] anpassen,

welches vom Probenhalter stammt. Zusätzlich findet sich bei 532,8 eV [31] die C-O-Bindung der Verunreinigungen, welche ebenso im C 1s-Orbital zu sehen ist.

Abbildung 5.7 zeigt die MIES- und UPS-Spektren der Titanreferenz. Die XPS Daten zeigen, dass es sich um einen oxidierten Ti-Film handelt. Bei oxidierten Titanfilmen bzw. bei reinen $\text{TiO}_2(110)$ -Oberflächen wurden sowohl Anteile des AN bzw. des AD Prozesses in den MIES Spektren beobachtet [19, 99]. Das hier gezeigte MIES Spektrum ist auf Grund seiner Form zum größten Teil dem AN Prozess zuzuordnen [99]. Zusätzlich zeigt sich bei ca. 6 eV eine leichte Struktur, diese Struktur kann aus einem AD-Prozess aus dem O(2p) Band des oxidierten Filmes resultieren [19, 98]. Im UPS-Spektrum ist ebenfalls die Struktur des O(2p) auszumachen, was auf das Vorhandensein eines Oberflächenoxides hindeuten kann. Des Weiteren zeigen sich zwei Strukturen zwischen 7,5 eV und 11,7 eV. Der charakteristische Abstand von 4,2 eV spricht für vorhandene OH-Bindungen und damit möglichen Verunreinigungen von dissoziiertem Wasser [46]. Aus den Betrachtungen der Spektren lässt sich schließen, dass es sich um eine oxidierte Titan-Oberfläche handelt [19], welche nicht vollkommen frei von Verunreinigungen ist. Dies kann ebenso von den Betrachtungen der XPS-Messungen geschlossen werden. Eine vollständig saubere Oberfläche konnte demnach mit der hier verwendeten Methode ebenfalls nicht erreicht werden. Im Nachfolgenden werden die Oberflächenverunreinigungen nicht weiter betrachtet, jedoch ist ein Einfluss auf die Effektivität der Schichtabscheidung nicht auszuschließen.

5.2 HOPG

Zur Betrachtung des Einflusses der Oxidschicht auf die Schichtabscheidung wurden einige Beschichtungen auf HOPG durchgeführt. Die Oberfläche sollte bei diesem Substrat nahezu sauerstofffrei sein. Im Folgenden sind die dazugehörigen Referenzmessungen aufgeführt, welche in mikroskopische und spektroskopische Messungen unterteilt sind.

5.2.1 Mikroskopische Messungen

Die lichtmikroskopische Aufnahme in Abbildung 5.8 zeigt die Oberfläche der HOPG-Referenz in 20-facher Auflösung. Diese ist anthrazit-farben und weist eine makroskopische Rauheit auf. Zusätzlich ist auffällig, dass sie stark reflektierend ist. Die Kanten sind uneben, da hier der stärkste Abrieb auftritt.



Abbildung 5.8: Lichtmikroskopische Aufnahme der HOPG-Referenz.

Abbildung 5.9 zeigt die CLSM-Aufnahmen der HOPG-Oberfläche. In der 100-fachen Auflösung a) ist zu erkennen, dass die Oberfläche deutliche Höhendifferenzen aufweist, ähnlich zu den Betrachtungen zuvor. Das Höhenbild in b) macht die Höhenunterschiede deutlich sichtbar. Es ergibt sich ein Wert für R_q von 63 μm . Bei einer 500-fachen Auflösung in Abbildung c) ist zu erkennen, dass die Oberfläche über kurze Bereiche deutlich glatter ist. Hier beträgt R_q nur noch 10 μm . Im dazugehörigen Höhenbild d) verdeutlicht diese Betrachtung.

Bei den AFM-Messungen kommt es häufig zu Messartefakten aufgrund der starken Höhenunterschiede, welche in den CLSM-Aufnahmen bestimmt wurden. Auf eine Betrachtung mittels AFM wurde deshalb verzichtet. Zur detaillierten Analyse der che-

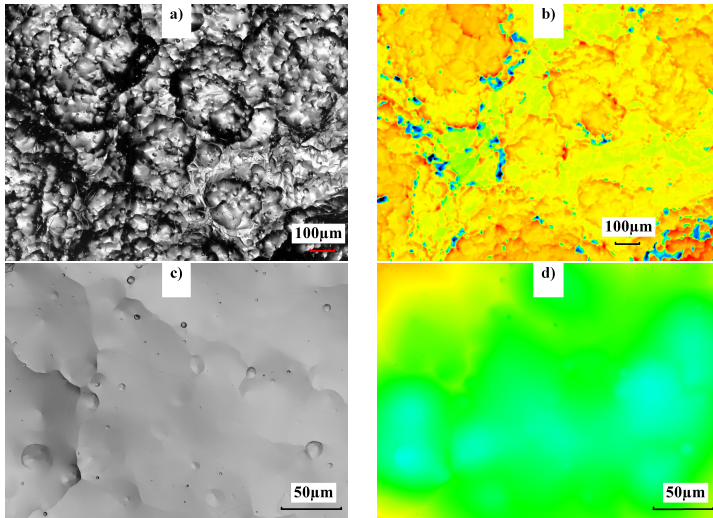


Abbildung 5.9: CLSM-Aufnahme der HOPG-Referenz; a) 100-fache Auflösung b) Höhenbild 100-fache Auflösung c) 500-fache Auflösung d) Höhenbild 500-fache Auflösung.

mischen Beschaffenheit des HOPG werden im Folgenden die spektroskopischen Betrachtungen herangezogen.

5.2.2 Spektroskopische Messungen

In Abbildung 5.10 ist das XPS-Übersichtsspektrum der HOPG-Referenz dargestellt. Es zeigt die Oberfläche nach dem Heizvorgang. Den größten Anteil mit 89 At% stellt Kohlenstoff mit dem C 1s-Orbital bei 285 eV dar. Zusätzlich wurden kleine Mengen des O 1s-Orbitals und der Molybdän-Orbitale detektiert. Diese gehen zum einen zu 7 At% und zum anderen zu 4 At% in das Gesamtsignal mit ein.

Das XPS-Detailspektrum des HOPG ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Asymmetrie wurde bereits in Kapitel 3.1.1 diskutiert. Die Position bei 284,5 eV kann dem graphitartigen Kohlenstoff zugeordnet werden. Im Anhang (Abb. 9.3) ist das Detailspektrum des O 1s-Orbitals einzusehen. Dieses ist mit zwei Komponenten angenähert. Bei 530,02 eV befindet sich das Orbital des Molybdänoxides. Bei 532,9 eV lassen sich organischen Verunreinigungen von 71 At% ausmachen.

In Abbildung 5.12 sind die Valenzelektronenspektren der HOPG-Referenz nach dem Heizprozess dargestellt. Heinz und Morgner sowie Masuda et al. haben sich in ihrer Arbeit ebenfalls mit dem MIES-Spektren des HOPG beschäftigt [67, 110]. Im MIES-Spektrum kann die Struktur bei ca. 7 eV der Elektronenemission aus den π -Bändern

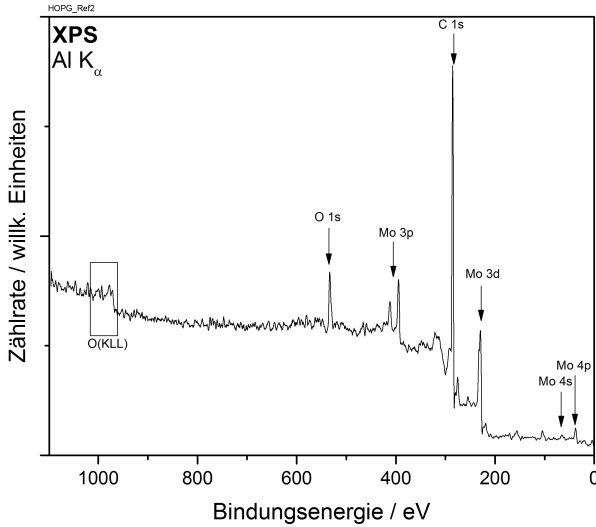


Abbildung 5.10: XPS-Übersichtsspektrum der HOPG-Referenzmessung.

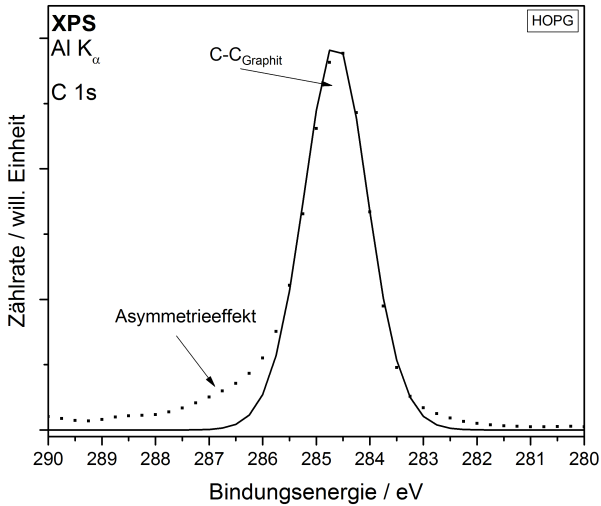


Abbildung 5.11: C1s Detailpeak der HOPG-Referenzmessung.

und die Struktur bei ca. 12 eV der Emission aus den σ -Bändern des HOPGs zugeordnet werden [67, 110]. Masuda et al. beschreiben das Spektrum resultierend aus einem AD-Prozess [110]. Im UPS-Spektrum sind ebenfalls die Emissionen der π - und

σ -Valenzbänder bei 6 eV und 13 eV auszumachen. Damit handelt es sich um eine saubere Kohlenstoffoberfläche, ohne Fremdanteile. Dies steht im Gegensatz zu den XPS-Messungen, welche kleine organische Verunreinigungen aufweisen. Grund dafür könnte der unterschiedliche Messbereich der beiden Methoden sein. Da der Detektionsbereich im XPS größer ist, kann es hierbei zur zusätzlichen Detektion des Probenhalters gekommen sein, was Grund für die detektierten Verunreinigungen sein könnte.

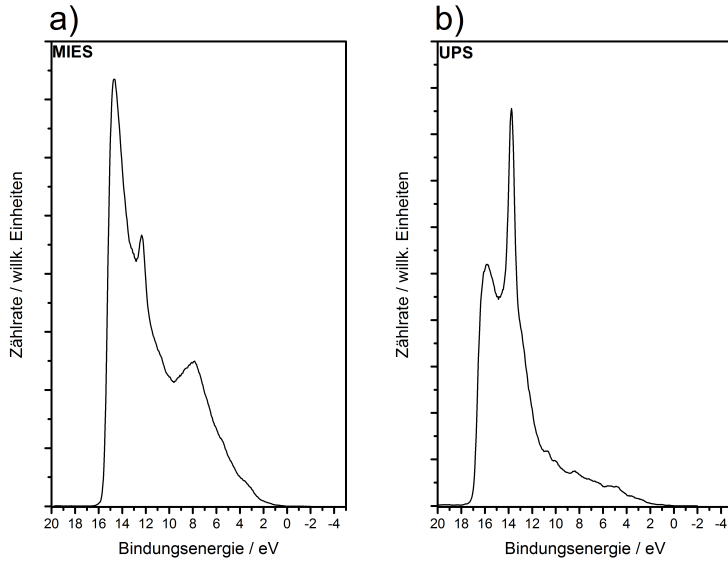


Abbildung 5.12: Valenzelektronenspektren der HOPG-Referenz, a) MIES-Spektrum
b) UPS-Spektrum.

6 Das Zwei-Stufen Beschichtungsverfahren

In diesem Kapitel wird das Beschichtungsverfahren dargestellt und analysiert. Dafür werden die Oberflächen nach der Beschichtung zunächst mikroskopisch betrachtet. Anschließend werden die stöchiometrischen Zusammensetzungen der Beschichtungen aus den einzelnen Prozessschritten aufgeführt. Die Bindungsverhältnisse werden anhand von XPS-Detailspektren beschrieben. Dabei wird das Vorgehen für die Auswertung des Spektrums für beide Prozessschritte näher erläutert. Dieses wird in allen darauf folgenden Detailspektren angewendet. Für die allgemeine Betrachtung wurde die Primer-schicht bei 200 mbar und 2 Sekunden Silanplasma abgeschieden. Die Oxidation erfolgte unter 200 mbar reinem O_2 für 20 Sekunden. Bei beiden Plasmabehandlungen wurde eine Wiederholungsrate von 5 kHz und eine Amplitude von 11,4 kV gewählt.

6.1 Mikroskopische Betrachtungen

Die Abbildung 6.1 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme der Titanoberfläche nach abgeschlossenem Beschichtungsverfahren. Innerhalb der roten kreisförmigen Markierung befindet sich der beschichtete Bereich. Außerhalb dieses Bereiches, wurde das Substrat vom Probenhalter abgedeckt und ist deshalb nicht beschichtet. Die Kreisform resultiert aus der runden Aussparung des Probenhalters. Die abgeschiedene Beschichtung ist stabil auf der Oberfläche gebunden. Ein Entfernen ist nur mechanisch mittels Schleifpapier möglich. Im beschichteten Bereich ist eine ringförmige Farbänderung auszumachen, welche durch die schwarzen kreisförmigen Linien markiert ist. Diese Farbänderung folgt aus der nicht-planaren Oberfläche der Plasmaelektrode, wie sie in Abbildung 4.3 dargestellt ist. In der Mitte des Substrates befindet sich die Probenoberfläche wie vorgegeben in einem Abstand von 1 mm zur Plasmaelektrode. Mit zunehmender Entfernung zur Substratmitte, nimmt ebenso der Abstand zwischen der Plasmaelektrode und der Titanoberfläche zu. Dieser hat demnach, ausgehend von den mikroskopischen Betrachtungen, einen Einfluss auf die Schichtabscheidung.

Abbildung 6.2 zeigt die CLSM-Aufnahme der oxidierten Schicht. In Bild a) lässt sich eine glasartige, unebene Beschichtung mit einem R_q -Wert von $0,8\text{ }\mu\text{m}$ erkennen. Dieser liegt leicht oberhalb des Rauheitswertes des Titansubstrates mit $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Die Polierriefen des Titans sind weiterhin auszumachen. Im Höhenbild b) sind diese ebenfalls zu erkennen, jedoch nur schwach. Es lässt sich vermuten, dass die Beschichtung die Polierriefen bedeckt.

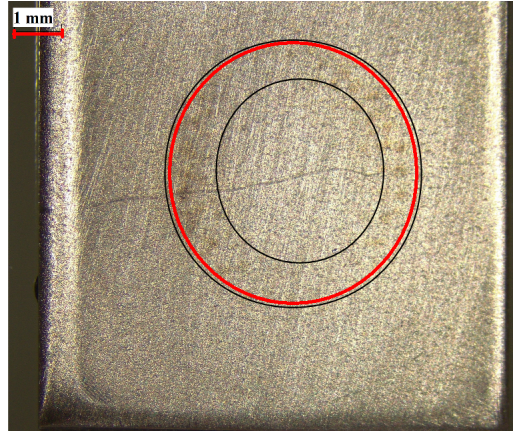


Abbildung 6.1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probenoberfläche nach dem Zwei-Stufen-Beschichtungsverfahren 12-fache Auflösung; markierte Fläche zeigt farblich veränderte Oberfläche; beschichteter Bereich innerhalb des rot markierten Kreises.

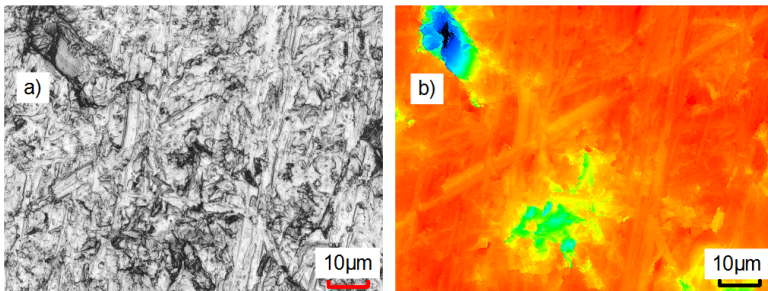


Abbildung 6.2: CLSM-Aufnahme der resultieren Oxidschicht auf Titan in 1500-facher Auflösung; a) Aufnahme des Laserbildes b) Höhendarstellung (blau stellt den untersten Bereich dar, während rot die höchstgelegenen Stellen zeigt).

Zusätzlich sind deutlich einzelne Vertiefungen zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass es partiell zu starken Unebenheiten oder sogar zu Löchern der Beschichtung kommen kann. Ein Grund dafür kann die Beschaffenheit der Substratoberfläche sein. Ein weiterer Grund können einzelne Verschmutzungen auf der Oberfläche sein. Dabei kann es sich um Partikel oder organische Substanzen handeln, welche schlecht oder nur eine schwache Bindung zur Beschichtung aufbauen. In Abbildung 6.3 ist die Oberfläche nach abgeschlossenen Beschichtungsprozess in einer geringeren Auflösung mit größeren Bereichen, welche nicht beschichtet wurden, dargestellt. In den markierten Bereichen

ist die Substratoberfläche des Titans mit den Polierriefen deutlich auszumachen. Die Beschichtung ist uneben und gleicht glasartigen Partikeln. Auf die durch die Löcher der Beschichtung frei liegende Oberfläche des Titansubstrates hat der Oxidationsprozess keinen Einfluss. Diese ist bereits vor Beginn des Verfahrens mit einer natürlich vorkommenden thermodynamisch stabilen TiO_2 -Schicht bedeckt.

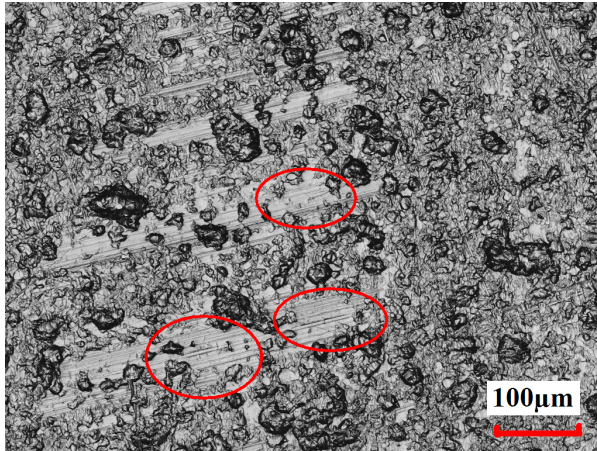


Abbildung 6.3: CLSM-Aufnahme einer Beschichtung mit großen nicht beschichteten Bereichen in 200-facher Auflösung.

Die AFM-Aufnahmen des beschichteten Substrates sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Zum einen wurde die Substratmitte in Bild a) und b) gemessen, zum anderen der markierte kreisförmige Bereich aus Abbildung 6.1 in c) und d). In beiden Messungen ist eine deutlich höhere Rauheit der Oberfläche gegenüber der Referenzmessung auszumachen. In der Substratmitte beträgt diese im quadratischen Mittel 220 nm, am Rand 244 nm. Trotz der unterschiedlichen Farbe des äußeren Beschichtungsbereiches zur Mitte des Substrates, kann aufgrund der sehr geringen Differenz der Rauheit kein Unterschied festgestellt werden. Es wird davon ausgegangen, dass bei dieser Beschichtungsmethode eine Siliciumoxid-Schicht abgeschieden wurde und zusätzlich es zur Bildung von kleinen Siliciumoxid-Partikeln gekommen ist, welche sich ebenso an der Oberfläche angereichert haben. Zu einer Bildung von Löchern kommt es wie in Abbildung 6.2 zu erkennen ist, nur an vereinzelten Stellen. In den AFM-Aufnahmen wurden die Bereiche der zusammenhängenden Schicht betrachtet, um diese genauer charakterisieren zu können. Mikroskopische Messungen der Primerschicht wurden nicht durchgeführt, da atmosphärische Bedingungen während der Messung vorliegen. Der Einfluss auf die Oberflächenstruktur der Primerschicht kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Die Bildung von Partikeln im Plasma wird unter dem Begriff *dusty Plasma* beschrieben. Es werden aber auch andere Begriffe wie kolloidales, komplexes oder Aerosol

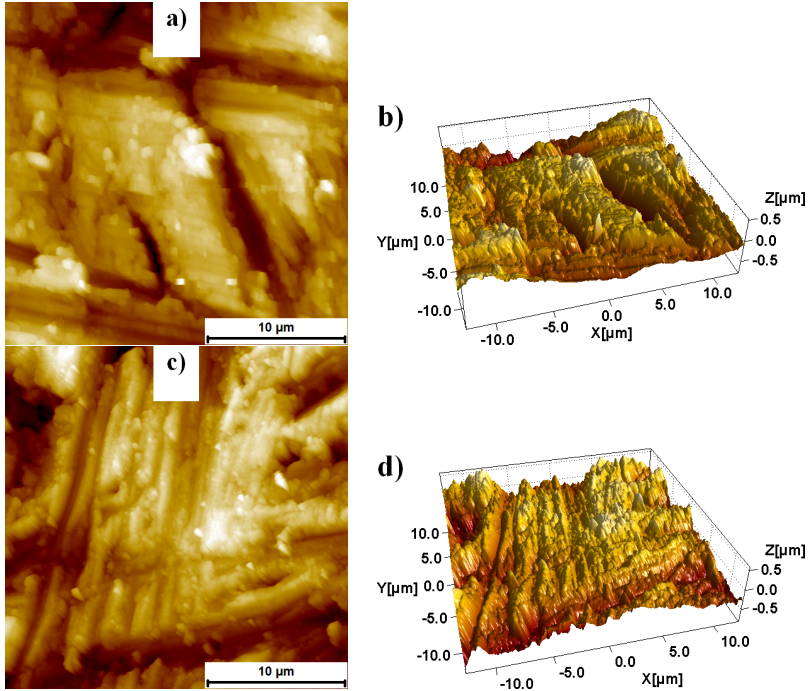
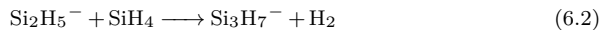
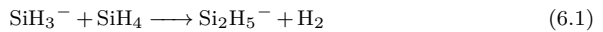
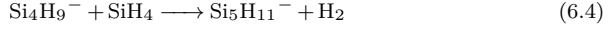
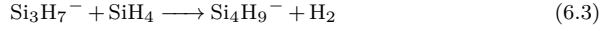


Abbildung 6.4: AFM-Aufnahme der resultierenden Oxidschicht in 25 x 25 µm² Auflösung; a) Substratmitte b) 3D-Darstellung der Substratmitte c) markierter Randbereich (vgl. Abb. 6.1) d) 3D-Darstellung des markierten Randbereiches.

Plasma verwendet [80]. Um die 1990er Jahre wurde das Interesse an den zunächst ungewollten Partikeln größer. Tatsächlich ist die Bildung im Silanplasma einer der bekanntesten Prozesse [17, 21, 38, 76, 92]. Howling et al., Perrin et al., A. Fridmann beschreiben die Bildung in mehreren Schritten [53, 77, 132]. Die Partikelbildung beginnt mit der Entstehung von ersten kleinen Culstern mit ca. 2 nm Größe. Diese entstehen durch Dissoziation des Silans zu SiH_3^- . Dieses reagiert nach dem sogenannten Winchester-Mechanismus in Reaktionsformeln 6.1-6.4 ionisch mit weiteren SiH_4 -Molekülen. Ab einer kritischen Länge der Ketten von ca. 2 nm kommt es zum Kettenabbruch durch Ionen-Ionen-Rekombinationen.





Ab einer Konzentration der Partikel von 10^{10}cm^{-3} ist eine Bindung der SiH_3^- an die neutralen Partikel bevorzugt gegenüber der Kettenwachstumsreaktion. Es folgt die Agglomeration bis zu einer Größe von 10 nm. Ab dieser Größe kommt es zur elektrischen Aufladung, was zu einer weiteren Größenzunahme bis zu 1 μm , durch Anlagerung von neutralen und kationischen Clustern. Der genaue Mechanismus der Partikelbildung wird von Howling et al. beschrieben [77].

6.2 Spektroskopische Betrachtungen

In Abbildung 6.5 sind die XPS-Übersichtsspektren jedes Schrittes des Beschichtungsverfahrens dargestellt. Zur Verfahrensdarstellung wurden Beschichtungsparameter gewählt, welche nach Abschluss des zweiten Prozessschrittes zu einer Schichtdicke führen, bei der das Substrat nicht mehr detektiert wird.

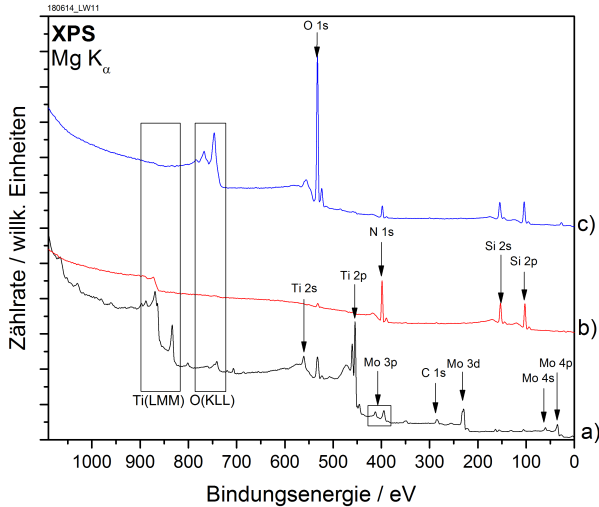


Abbildung 6.5: XPS-Übersichtsspektren des Beschichtungsverfahrens mit SiO_x ; a) gereinigtes Titan, b) Titan beschichtet mit der Primerschicht, c) Titanblech mit SiO_x Beschichtung.

Das Spektrum der Referenz Abbildung 6.5 a) wird im Folgenden nicht diskutiert und ist in Kapitel 5 einzusehen. Tabelle 6.1 schafft eine Übersicht über die energetischen Positionen und Anteile der Elemente aus den Übersichtsspektren. In Spektrum b) ist die Primerbeschichtung gezeigt. Es lassen sich Orbitale des Stickstoffs bei 398,3 eV und des Siliciums bei 102,3 eV detektieren. Die Positionen lassen Si_3N_4 als abgeschiedene Schicht vermuten [30]. Zusätzlich sind geringe Intensitäten der Orbitale für Sauerstoff bei 531,8 eV und Titan bei 454,3 eV zu erkennen. Letzteres stammt vom Substrat, ebenso wie der Sauerstoff vom Titanoxid. Es ergibt sich ein Verhältnis von Silicium mit 58 At% und Stickstoff mit 39 At% von 1,5. Reines Si_3N_4 weist ein Verhältnis von 0,75 auf. Demnach beinhaltet die Beschichtung mehr Silicium, obwohl der Anteil an Stickstoff im Reaktionsgas deutlich höher ist. Dies ist darin begründet, dass die Reaktivität des Silans im Plasma im Vergleich zum N_2 deutlich erhöht ist (vgl. Kapitel 2.3.1).

Spektrum c) zeigt die Beschichtung nach der Oxidation. Es sind Orbitale des Stickstoff bei 397,8 eV und des Siliciums bei 103,8 eV auszumachen. Letzteres zeigt jedoch

Tabelle 6.1: Übersicht Positionen und Anteile der Orbitale aus den XPS-Übersichtsspektren der einzelnen Beschichtungsschritte

		C 1s	O 1s	Ti 2p	N 1s	Si 2p
Referenz	Anteil[At%]	21	35	44	-	-
	Position [eV]	284,2	532,2	454,2	-	-
Primerschicht 200 mbar SiH ₄ , 2 Sekunden	Anteil[At%]	-	3	1	39	58
	Position [eV]	-	531,8	454,3	398,3	102,3
Oxid-Schicht 200 mbar O ₂ , 20 Sekunden	Anteil[At%]	-	59	-	7	34
	Position [eV]	-	532,8	-	397,8	103,8

Differenzen zu der vorherigen Position in der Primerschicht. Es lässt sich eine Bildung von SiO₂ vermuten [25, 70, 72, 73]. Das O 1s-Orbital bei 532,8 eV unterstützt diese Vermutung [88]. Es wird deutlich, dass Stickstoff nennenswert an Intensität verloren hat. Durch die Oxidation kommt es zu einem Stickstoffverlust von 82 At%. Sauerstoff weist hingegen einen knapp 20-fachen Anstieg auf. Das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff beträgt 0,57, was näherungsweise reinem SiO₂ mit einem Verhältnis von 0,5 entspricht.

Aus den Übersichtsspektren lässt sich eine Reaktion der Siliciumnitrid-artigen Schicht zu Siliciumoxid schlussfolgern. Dabei kommt es zum Stickstoffverlust und einem starken Anstieg der Sauerstoffkonzentration. Weiterhin können geringe Mengen an Stickstoff nachgewiesen werden. Dieser Prozess wird von Jiménez et al. als Schichtwachstum vermutet [83]. Hierbei wird der Stickstoff pro Atomlage durch Sauerstoff ausgetauscht. Dafür diffundiert der Sauerstoff in die Schicht hinein, substituiert den vorhandenen Stickstoff, wonach dieser durch Diffusion die Beschichtung verlässt. Diese ist nach der Sauerstoffbehandlung noch nicht vollständig oxidiert und es befinden sich in den untersten Atomlagen, nahe der Substratoberfläche, stickstoffhaltige Verbindungen. Auf Grund der geringeren Gibbs Enthalpie des SiO₂ wird bei Lagerung an der Luft auch dieser Stickstoff mit der Zeit von Sauerstoff ersetzt werden [104]. Geringe Abnahmen der Siliciumintensität können mit diesem Modell ebenfalls erklärt werden. Durch die Substitution des gebundenen Stickstoffs durch Sauerstoff bleibt bei der Bildung von SiO₂ ein Siliciumatom ungebunden. Dieses kann leicht im Ätzprozess abgetragen werden.

Bei der Primerbeschichtung wurde eine Schichtdicke ca. 9 nm über die Änderung der Intensität des Ti 2p-Orbitals bestimmt, da es zur Intensitätsabnahme durch das Aufbringen der Beschichtung kommt. Nach der Oxidation konnte das Substrat nicht detektiert werden, was auf eine Schichtdicke von über 10 nm schließen lässt. Demnach ist es zu einer Zunahme der Schichtdicke durch die Oxidation gekommen. Diese Änderung lässt sich über die Betrachtung der Dichte der unterschiedlichen Schichten erklären. Wird davon ausgegangen, dass es sich bei der Primerschicht um amorphes Si₃N₄ handelt, ergibt sich je nach Stickstoffanteil eine Dichte von 2,35 – 3,5 g/cm³ [121]. Amorphes SiO₂ besitzt eine Dichte von 2,2 g/cm³ [3]. Da eine geringere Dichte in einem größerem Volumen resultiert, erklärt dies die Zunahme der Schichtdicke. Durch

das größere Volumen wird der Wert für λ , die mittlere freie Weglänge der Elektronen, ebenfalls größer. Dies hat direkten Einfluss auf die Berechnung der Schichtdicke nach Gleichung 3.10. Zwischen den Beschichtungsschritten wird die Probe im Hochvakuum gelagert. Dies bedeutet, dass keine Fremdstoffe außer dem Oxidationsgas mit der Oberfläche in Kontakt kommt. Damit kann eine weitere Schichtabscheidung während der Oxidation ausgeschlossen werden.

Die Übersichtsspektren lassen auf einen ungefähren Prozess schließen. Auch kann auf Grund der Orbitallage eine Vermutung aufgestellt werden, um welche Verbindungen es sich handelt. Eine genaue Klärung der Zusammensetzung der Schichten in ihren Bindungsverhältnissen geben die Detailspektren, welche im Folgenden näher betrachtet werden.

6.2.1 Nitridbeschichtung im Silanplasma

Nachfolgend werden die Detailspektren für die Primerbeschichtung betrachtet und das Vorgehen der Anpassung des Spektrums erläutert. Die Detailspektren werden in diesen Kapiteln exemplarisch diskutiert, mit dem Ziel die einzelnen Bindungen aufzuführen, welche in dieser abgeschiedenen Schicht auftreten können.

In Abbildung 6.6 sind die XPS-Detailspektren der Primerbeschichtung auf Titan im N 1s- und Si 2p-Orbital dargestellt. Die Intensitäten der Orbitale sind zur besseren Erkennbarkeit jeweils normiert. Ein Vergleich der Intensitäten kann lediglich innerhalb eines Orbitals des selben Elements erfolgen.

Alle Spektrumanpassungen wurden nach dem selben Prinzip durchgeführt. Dafür werden mehrere Verteilungskurven so zueinander angepasst, dass deren Summe eine einhüllende Verteilungskurve ergibt, welche den Verlauf der Messpunkte optimal widerspiegelt. In den gesamten Spektren wurden eventuelle Aufladungseffekte korrigiert. Diese Korrektur ist notwendig auf Grund von teilweise starken Aufladungseffekten und damit verbundenen Änderungen der Bindungsenergie. Diese treten durch das Aufbringen der nicht bzw. schlecht leitenden Schicht in Erscheinung. Dafür wurde die Position des Si_3N_4 bei 397,7 eV [30] verwendet. Häufig wird die Position des aliphatischen Kohlenstoffs bei 284,5 eV verwendet [169]. Kohlenstoff und dessen Bindungszustände konnten in diesem Fall nicht genutzt werden, da der Anteil im Spektrum der Referenzmessung des Ti/TiO₂ zunächst sehr gering ist und durch Beschichtung des Substrates nicht mehr detektierbar ist. Die Intensität des Ti 2p-Orbitals ist ebenso nicht bei allen Messungen detektierbar.

Die Messungenauigkeit wird durch eine relative Abweichung in den einzelnen Verteilungskurven von $\pm 0,3$ eV berücksichtigt. Die Breite der Kurve der einzelnen Spezies ist im Maximalwert für den FWHM begrenzt. Dieser liegt im N 1s-Orbital bei 1,6 eV, im Si 2p-Orbital bei 2 eV. Der Wert ist hier höher, da dieses Orbital eine Doppelstruktur aufgrund der unterschiedlichen Spins besitzt. Der Abstand des Si 2p_{3/2} zum Si 2p_{1/2} beträgt $\Delta = 0,63$ eV und liegt damit an der Grenze des Auflösungsvermögens [1]. Die

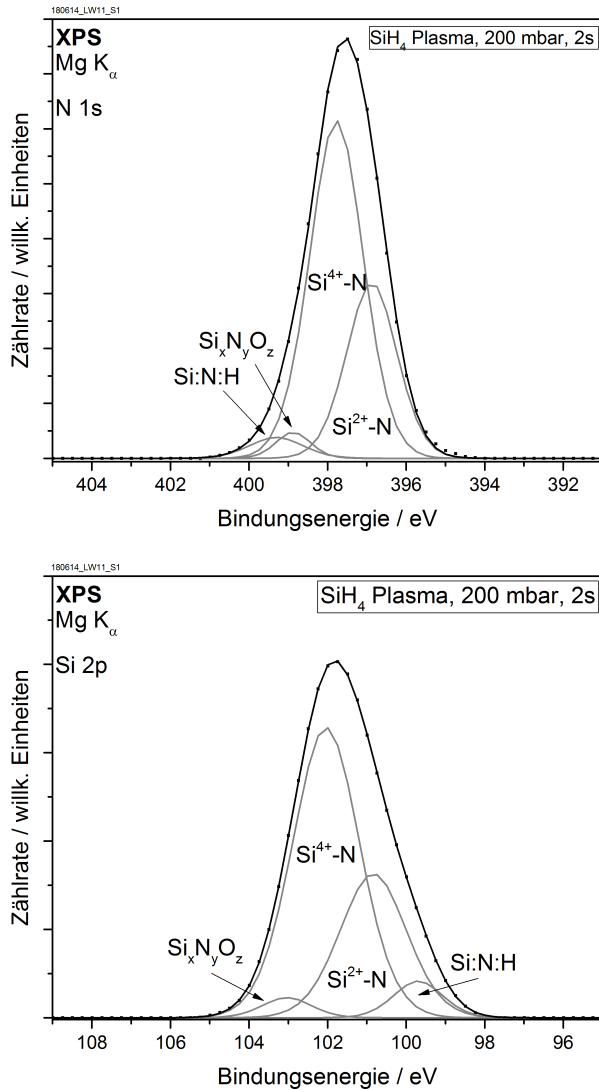


Abbildung 6.6: XPS-Detailspektren des N 1s- und Si 2p-Orbitals der Primerschicht hergestellt mit 200 mbar SiH₄-Plasma für 2 Sekunden.

einzelnen Spezies werden im Si 2p_{3/2} angepasst und der Anteil des zweiten Spins durch den höheren Maximalwert im FWHM berücksichtigt.

Die dargestellten Detailspektren lassen sich für die Primerbeschichtung mit vier unterschiedlichen Bindungszuständen in beiden betrachteten Orbitalen anpassen. Si_3N_4 bei 397,7 eV [30] mit der Oxidationszahl von 4+ für Silicium stellt die stabilste Siliciumnitrid-Verbindung dar [96]. Daher wird davon ausgegangen, dass diese Verbindung zum größten Anteil von den Nitriden gebildet wird. Alle weiteren Zustände wurden im relativen Abstand dazu angenähert. Tabelle 6.2 fasst die XPS-Positionen und den relativen Abstand zum Si_3N_4 -Bindungszustand zusammen. Die auftretenden Verbindungen werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit nach der Oxidationsstufe des Siliciums und dessen Bindungspartner, wobei es sich um Stickstoff oder Sauerstoff handelt, eingeordnet. Die abgeschieden Schichten haben eine Stärke von wenigen Nanometern und beinhalten mehreren Schichten mit unterschiedlicher Oxidationsstufen des Siliciums. Auf Grund der vermutlich wenigen Atomlagen der Schichten ist eine grundlegende Benennung mit Si_3N_4 und weiteren wie SiO_2 ungenau.

Tabelle 6.2: XPS Positionen und relativer Abstand zu Si^{4+} -N der N 1s- und Si 2p-Detailspektren in der Primerschicht, * rel. Abstand zum Si^{4+} -N im N 1s-Orbital.

Orbital	Bindungszustand	Bindungsenergie [eV]	rel. Abstand [eV]
N 1s	$\text{Si}^{2+}\text{-N}$	397,0	-0,7
	$\text{Si}^{4+}\text{-N}$	397,7	0,0
	$\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$	398,8	+1,1
	$\text{Si}:\text{N}:\text{H}$	399,0	
Si 2p	$\text{Si}^{2+}\text{-N}$	100,9	-1,2
	$\text{Si}^{4+}\text{-N}$	102,0	-297,7*
	$\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$	103,2	+1
	$\text{Si}:\text{N}:\text{H}$	99,7	-2,3

In einem Abstand von -0,7 eV findet sich weniger stabile Siliciumnitridverbindungen mit der Oxidationsstufe $\text{Si}^{2+}\text{-N}$, häufig mit der Summenformel Si_3N_2 [30] beschrieben. Im Abstand von +1,1 eV ist Silicium im Oxinitrid $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ gebunden [30]. Eine genaue Bestimmung der Verhältnisse der Atome im Molekül kann auflösungsbedingt nicht erfolgen. Die Oxidationsstufe des Siliciums ist demnach ebenso nicht exakt zu bestimmen. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien resultiert aus der Bindung des Siliciums an Stickstoff und Sauerstoff. Im Folgenden werden die Oxinitride mit der allgemeinen Summenformel $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ beschrieben. Bei hohen Bindungsenergien von 399,0 eV lässt sich ebenfalls eine Stickstoff-Verbindung annähern. Dabei könnte es sich um ein Amid der Summenformel SiNH_2 bei 398,6 eV oder um adsorbierten Ammoniak bei 400,0 eV handeln [13]. Da es sich bei beiden Verbindungen um eine N-H-Bindung handelt, wurde diese Spezies der in mehreren Veröffentlichungen beschriebenen $\text{Si}:\text{N}:\text{H}$ -Verbindung zugeordnet [20, 62, 141, 180]. Im Si 2p-Detailspektrum zeigen sich die selben Komponenten wie im N 1s-Detailspektrum. Die Positionen und relativen Abstände sind in

Tabelle 6.2 aufgeführt. Im Si 2p ist der relative Abstand zur Si^{4+} -N-Spezies im N 1s-Detailspektrum angegeben. Alle weiteren Abstände im Si 2p-Orbital sind relativ zur Si^{4+} -N-Spezies im Si 2p-Detailspektrum.

Das Detailspektrum zeigt deutlich, die Bildung von Siliciumnitriden unterschiedlicher Oxidationsstufen. Die Anpassung der Si:N:H-Spezies zeigt, dass trotz der Verwendung von N_2 es zur Bildung von wasserstoffhaltigen Verbindungen kommen kann, anders als es von Richard et al. beschrieben wurde [141]. Dieser geht davon aus, dass für die Entstehung einer solchen Verbindung NH_3 benötigt wird. Die Annäherung des N 1s-Orbitals zeigt jedoch, dass die Reaktionen im Plasma vielfältig sind und SiH_4 als Wasserstoffquelle ausreichend ist. Demnach scheint eine Einbindung des Wasserstoffs in die Beschichtung energetisch von Vorteil zu sein, gegenüber einem Freiwerden von reinem H_2 . Die vorhandenen Oxinitride weisen auf eine Zwischenstufe im Oxydationsmechanismus hin, indem nicht aller Stickstoff von Sauerstoff substituiert ist. Das Vorhandensein der Oxinitride bereits in der Primerbeschichtung zeigt, dass kleine Mengen Sauerstoff, höchstwahrscheinlich von der Oberfläche des Substrates stammend, zu einer teilweisen Oxidation der Beschichtung führen können, begründet durch die Affinität des SiH_4 gegenüber Sauerstoff.

6.2.2 Oxidation von nitrid-haltigen Beschichtungen

Nachfolgend werden die Detailspektren für die Oxidbeschichtung betrachtet und das Vorgehen der Anpassung erläutert. Die Detailspektren werden in diesen Kapiteln exemplarisch diskutiert, mit dem Ziel die einzelnen Komponenten aufzuführen, welche in dieser abgeschiedenen Schicht auftreten können.

In Abbildung 6.7 sind die XPS-Detailspektren der Oxidbeschichtung auf Titan im N 1s- und Si 2p-Orbital dargestellt. Diese wurde bei 200 mbar im reinem O_2 -Plasma für 20 Sekunden aus der zuvor beschriebenen Primerbeschichtung hergestellt. Die Intensitäten des N 1s- und Si 2p-Orbitals sind zur besseren Erkennbarkeit jeweils auf 1 normiert. Ein Vergleich erfolgt lediglich innerhalb des selben Orbitals. Die Anpassung wurde mit den selben Annahmen durchgeführt, wie für die Primerbeschichtung (vgl. Kapitel 6.2.1). Zusätzlich für die Komponenten im Si 2p Orbital wurde noch eine weitere Annahme getroffen. Aufgrund der Orbitallage im Übersichtsspektrum und der Stöchiometrie von Silicium zu Sauerstoff wird angenommen, dass dieser zum größten Anteil der Spezies SiO_2 zugeordnet werden kann. Nahe der Bindungsenergie der in der Primerschicht angepassten Si-N-Bindungen sind auch Positionen der Bindungen des Si-O vorhanden. Damit wäre der Anteil an Sauerstoff auch aus diesen Bindungen denkbar. Jedoch ist eine Differenzierung zwischen den Bindungsenergien der Si-N und Si-O Bindungen auflösungsbedingt nicht möglich, da diese sich im Bereich von 0,2 eV bis 0,4 eV befinden. Daher werden die in der Siliciumnitrid angepassten Komponenten ebenfalls für die Anpassung der XPS-Detailspektren der Oxidbeschichtung verwendet, um die Veränderung der Komponenten im Oxidationsprozess darstellen zu können. Hier kann

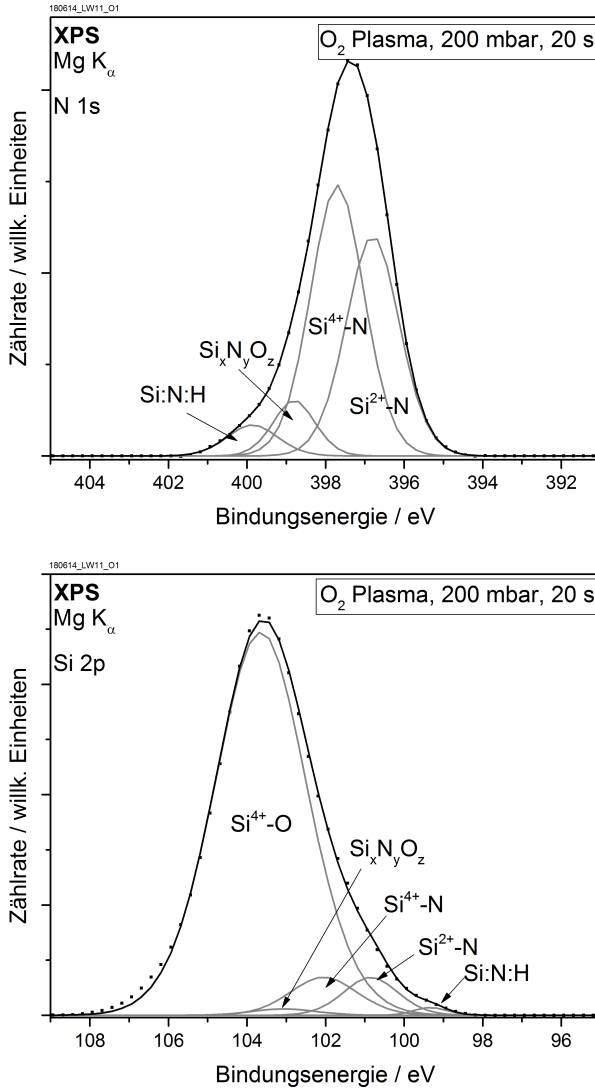


Abbildung 6.7: XPS-Detailspektren des N 1s- und Si 2p-Orbitals der oxidierten Beschichtung hergestellt mit 200 mbar O₂-Plasma für 20 Sekunden

der Anteil an Si-O-Bindungen niedrigerer Oxidationszahlen demnach größer sein, was Einfluss auf die Intensität der Si-N-Bindungen im Si 2p-Orbital haben kann. Jedoch

kommt es damit nicht zur Änderung des Anteils an SiO_2 im Si 2p-Orbital, welcher für die Betrachtung ausschlaggebend ist.

Tabelle 6.3: Anteile der Komponenten der XPS-Detailspektren aus der Primer- und Oxidbeschichtung

	Bindungszustand	N 1s	Si 2p
Anteil Primer- beschichtung [At%]	$\text{Si}^{4+}\text{-N}$	62	61
	$\text{Si}^{2+}\text{-N}$	31	30
	$\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$	3	3
	$\text{Si}:\text{N}:\text{H}$	4	6
Anteil Oxid- beschichtung [At%]	$\text{Si}^{4+}\text{-N}$	48	6
	$\text{Si}^{2+}\text{-N}$	39	5
	$\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$	8	1
	$\text{Si}:\text{N}:\text{H}$	5	1
	$\text{Si}^{4+}\text{-O}$	-	87

Es ergeben sich mit den zuvor getroffenen Annahmen der Anpassung die selben Spezies wie in der Primerschicht. Im Si 2p sind 87 At% $\text{Si}^{4+}\text{-O}$ zuzuordnen. In Tabelle 6.3 sind die Anteile der jeweiligen Spezies in der Primer- und Oxidschicht aufgeführt. Die Anteile der zwei unterschiedenen Nitride in der Oxidschicht betragen 48 At% für $\text{Si}^{4+}\text{-N}$ und 39 At% für $\text{Si}^{2+}\text{-N}$. Der Anteil an Oxinitriden und $\text{Si}:\text{N}:\text{H}$ -Verbindungen hat im Verhältnis zu den Nitriden minimal zugenommen. Nur 13 At% des Si 2p Orbitals sind den stickstoffhaltigen Verbindungen zuzuordnen. Demnach ist, wie aus der Stöchiometrie des Übersichtsspektrums vermutet wurde, nahezu reines SiO_2 bei dieser Methode der Schichtabscheidung entstanden.

6.3 Valenzspektroskopische Betrachtungen

Die hergestellten Schichten in jeder Prozessstufe werden mittels MIES und UPS betrachtet. In Abbildung 6.8 sind die Spektren der Titan-Referenz, der Siliciumnitrid- und Siliciumoxidschicht dargestellt. Die Strukturen der Referenzmessung des Ti/TiO₂-Substrates wurden bereits in Kapitel 5.1.2 erläutert. Die Siliciumnitridschicht wurde mit 500 mbar SiH₄/N₂-Plasma über 5 Sekunden abgeschieden. Die Oxidation erfolgte mit 1000 mbar atmosphärischen Luftplasma über 10 Sekunden. Die Plasmen wurden mit einer Spannung von 11,4 kV und einer Wiederholungsrate von 5 kHz gezündet.

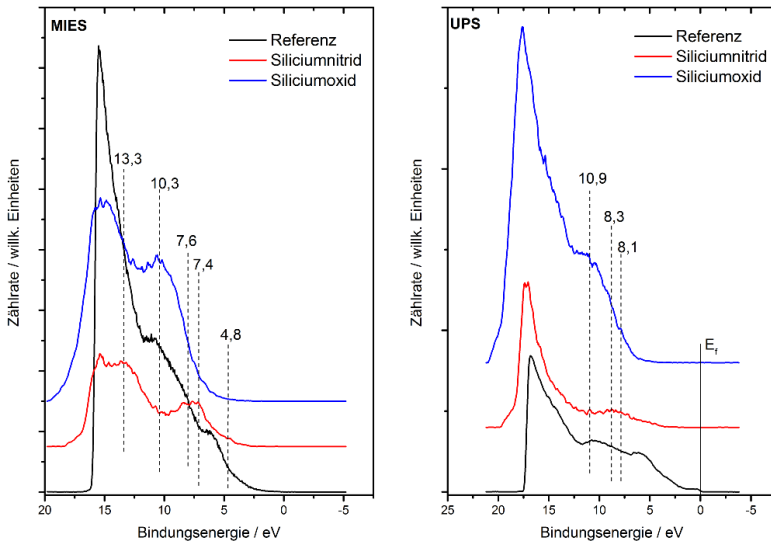


Abbildung 6.8: MIES- und UPS-Spektren der Titanreferenz, der Siliciumnitrid- und Siliciumoxidschicht

Im MIES-Spektrum der Siliciumnitridschicht ist bei 4,8 eV das nichtbindende N 2p Orbital auszumachen [4]. Zwischen 7 eV und 8 eV kommt es zu einer breiten Erhebung. Diese wird zum einen dem N 2p-Orbital [119] zugeordnet und zum anderen dem O 2p [74, 182, 154], welche jeweils mit dem Si 2p binden. Bei 13,3 eV ist das Orbital des N 2p auszumachen, welches an das Si 3p bindet. Für reines Si₃N₄ befindet sich diese Struktur bei 12 eV [158]. Jedoch kommt es zu einer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien mit steigendem Si-Anteil in der Siliciumnitridschicht [158].

Im MIES-Spektrum der Siliciumoxidschicht ist eine Abnahme der Intensität der N 2p-Strukturen bei 4,8 eV, 7,4 eV und 13,3 eV auszumachen. Bei 10,3 eV ist die Struktur des O 2p-Si 2p zu erkennen [154]. Das dazugehörige nichtbindende O 2p Orbital bei 7,4 eV verliert an Intensität. Die jeweiligen UPS-Spektren zeigen die selben Orbitale des

Stickstoffs und Sauerstoffs mit einer Differenz der Positionen um ca. 0,7 eV. MIES- und UPS-Spektren von reinem Silicium besitzen eine höhere Intensität im nichtbindenden O 2p im Vergleich zum bindenden O 2p bei 10,3 eV [154, 182]. Der Unterschied zum hier gemessenen Spektrum kann zum einen aus dem vorhanden Aufladungseffekt resultieren, welcher in den Spektren der Primer- und Oxidschicht auszumachen ist. Damit kann es zur Verschiebung der Positionen kommen. Demnach könnte es sich bei 10,3 eV um das nichtbindende O 2p handeln. Zum anderen handelt es sich bei der hier abgeschiedenen Beschichtung um amorphes Siliciumoxid. Demnach kann es zu Intensitätsänderungen im Vergleich zu kristallinen SiO_2 kommen.

Die Betrachtung der Valenzspektroskopie bestätigt, dass bereits bei der Abscheidung der Siliciumnitridschicht ein gewisser Anteil an Sauerstoff vorhanden ist. Zusätzlich ist zu erkennen, dass es sich um nicht stöchiometrisches Siliciumnitrid mit einem größeren Anteil an Silicium handelt. Mit der Oxidation im Luftplasma nehmen die Anteile an Stickstoff ab und die des Sauerstoffs nehmen an Intensität zu. Somit ist auch hier die Oxidation der Siliciumnitridschicht erkennbar. Eine Interpretation des Oxidationsmechanismus ist an dieser Stelle nicht möglich. In den nachfolgenden Kapiteln werden die unterschiedlichen Einflüsse auf die Abscheidung und Oxidation betrachtet, woraus sich ein deutlicheres Verständnis des Mechanismus ergibt.

7 Substrateinflüsse auf die Schichtabscheidung

In diesem Kapitel werden die Einflüsse der Substratoberfläche anhand von TiO_2 und HOPG betrachtet. Bei HOPG handelt es sich um Graphit. Dieser besteht aus Kohlenstoff, welcher in Schichten angeordnet ist. Die Kohlenstoffatome sind sp_2 -hybridisiert und bilden kovalente Sechsecke. Es bleibt je ein Valenzelektron des Kohlenstoffs ungebunden. Dieses ist delokalisiert und damit frei beweglich in der Schicht. Daraus resultiert eine Anisotropie, weshalb Graphit eine elektrische Leitfähigkeit entlang der Ebenen besitzt. Diese besteht jedoch nicht zwischen den verschiedenen Ebenen. Graphit stellt die thermodynamisch stabilste Form des Kohlenstoffs dar [57]. Die Reaktivität mit anderen Stoffen ist gering, weshalb es häufig Anwendung als Elektrode findet [7, 49, 140]. Titan ist ein Übergangsmetall und zählt zu den Halbleitern. Es besitzt eine geringe Leitfähigkeit von $2,5 \cdot 10^6$ Siemens/m [6]. Es ist beständig gegen Korrosion, da es bei atmosphärischen Bedingungen eine passivierende TiO_2 -Schicht bildet. Dieses kann in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorkommen, die häufigsten sind dabei +2 und +4. Am weitesten verbreitet ist Titan(IV)-Oxid als TiO_2 , welches in unterschiedlichen Modifikationen als Anatas, Rutil und Brookit vorkommt. Diese unterscheiden sich in dem Aufbau ihres Kristallsystems, was Auswirkungen auf die Dichte hat. Es besitzt ebenso wie HOPG eine geringe Reaktivität und wird als inert eingestuft [152]. Es gehört zu den photokatalytischen Materialien, was bedeutet, dass eine Bestrahlung mit UV-Licht chemische Reaktionen katalysiert. Zusätzlich wurde von M. Vormoor eine damit zusammenhängende Superhydrophilie beschrieben [170]. Dabei weist ein Wassertropfen nach Behandlung mit UV-Licht auf einer TiO_2 -Oberfläche einen sehr geringen Kontaktwinkel von 2° auf.

Die abgeschiedenen Schichten werden mit XPS analysiert. Zusätzlich ist es möglich die Abscheidungseffektivität über die Schichtdicke zu bestimmen. Der zweite Schritt der Beschichtungsmethode, beruht auf der Oxidation der Primerschicht. Das Substrat hat damit lediglich Einfluss auf die Abscheidung der Primerschicht. Im Folgenden werden die Primerschichten auf den unterschiedenen Substraten miteinander verglichen. Mikroskopische Betrachtungen dieser sind aufgrund der Messungen unter atmosphärischen Bedingungen nicht möglich. Ein Einfluss der Oxidation auf die Oberflächenbeschaffenheit kann nicht ausgeschlossen werden.

In Abbildung 7.1 sind die XPS-Übersichtsspektren von der Primerbeschichtung auf den verwendeten Substraten dargestellt. Die dazugehörige Tabelle 7.1 zeigt die Positionen und Anteile der detektierten Orbitale.

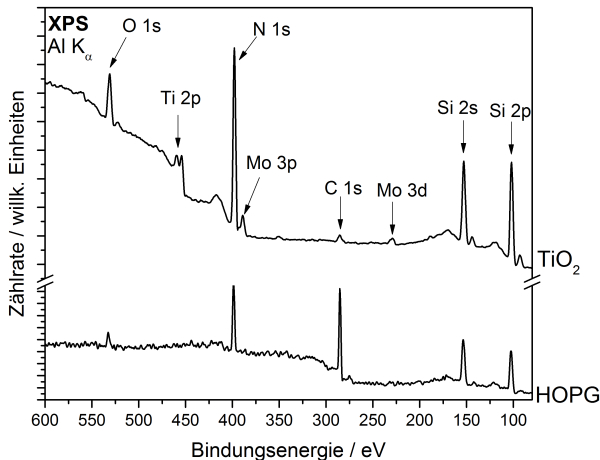


Abbildung 7.1: XPS-Übersichtsspektren der Primerbeschichtung auf den Substraten Ti/TiO₂ und HOPG

Tabelle 7.1: Übersicht Anteile und Positionen von den Komponenten der Primerbeschichtung auf den unterschiedlichen Substraten

Substrat		C1s	O 1s	Ti 2p	N 1s	Si 2p
Ti/TiO₂	Anteil[At%]	4	8	3	36	50
200 mbar SiH ₄ , 2 s	Position [eV]	285,0	530,5	453,5	397,5	101,5
HOPG	Anteil[At%]	41	3	-	20	36
200 mbar SiH ₄ , 2 s	Position [eV]	284,8	531,8	-	398,3	101,8

Die Beschichtungen wurden jeweils mit den selben Einstellungen von 200 mbar SiH₄ für 2 Sekunden abgeschieden. Wie im vorherigen Kapitel bereits betrachtet, sind Silicium und Stickstoff der Primerschicht auf beiden Substraten zu erkennen. Die gewählten Parameter führen zu einer Schichtdicke unterhalb von 10 nm, da Signale der Substrate ebenfalls detektiert werden können. HOPG weist dabei Kohlenstoff und geringe Anteile an Sauerstoff auf, wie bereits in der Referenzmessung dargestellt (vgl. Kapitel 5.2.2). Sauerstoff stellt einen Anteil von 7 At% in der Referenzmessung und von 4 At% nach der Beschichtung. Aufgrund der vernachlässigbar kleinen Menge, welche innerhalb der Messungenauigkeit liegt, wird HOPG im Folgenden als nahezu sauerstofffrei betrachtet. Bei der Messung der Primerschicht auf Ti/TiO₂ treten, neben dem Ti 2p-Orbital, geringe Mengen an Kohlenstoff auf, welche auf leichte Verunreinigungen zurück zu führen sind. Molybdän stammt von Probenhalter. Der detektierte Sauerstoff resultiert zum einen von dem Substrat, zum anderen vom Molybdän des Probenhalters.

Nach Gleichung 3.10 ergeben sich die Schichtdicken der Primerbeschichtung. Dafür wird die Intensitätsänderung des C 1s-Orbitals für HOPG und des Ti 2p-Orbitals für das Titansubstrat betrachtet. Auf Ti/TiO₂ wurden ca. 6 nm der Siliciumnitrid-Schicht abgeschieden, was einer Effektivität von ca. 3 nm/s bei 200 mbar SiH₄ entspricht. Auf HOPG wurden 3 nm erreicht, was 1,5 nm/s entspricht. Für die Reaktionen auf Substra-

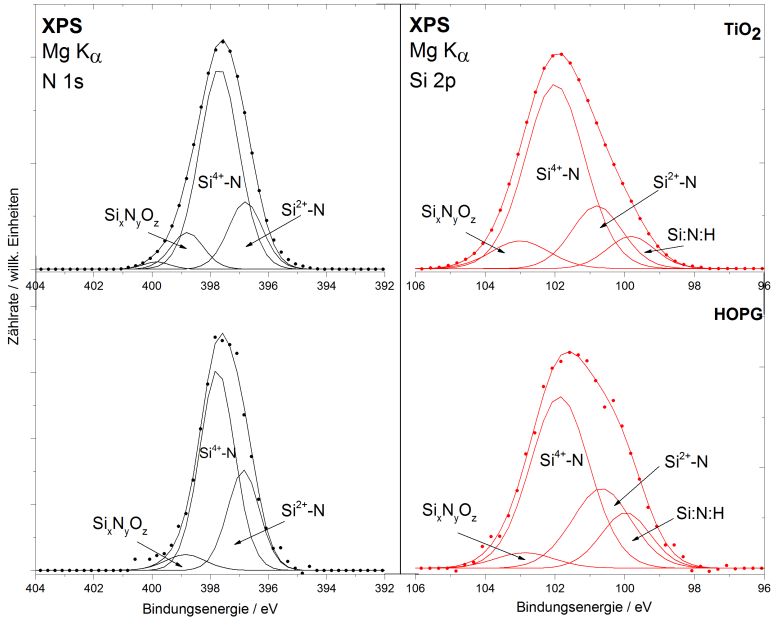


Abbildung 7.2: XPS-Detailspektren der Primerbeschichtung auf Ti/TiO₂ (oben) und HOPG (unten) im N 1s- und Si 2p-Orbital

ten und damit auch für die Abscheidung einer Schicht ist lediglich die oberste Atomlage des Materials für die Reaktion ausschlaggebend. HOPG zeigt dabei eine geringe Reaktivität, da die freien Valenzelektronen delokalisiert im Ringsystem vorliegen und damit wenig Reaktionen eingehen. Daher kommt es nur gering zu kovalenten Bindungen des Siliciums und Stickstoffs zum Kohlenstoff. Zwar ist TiO₂ ebenso inert, jedoch weist es Sauerstoff in der obersten Atomlage der Oberfläche auf. Silan reagiert bereits mit kleinsten Mengen zu SiO₂. Damit kann davon ausgegangen werden, dass sich eine stabile kovalente Bindung zwischen Silicium und dem Sauerstoff des TiO₂ bildet. Die oberste Atomlage weist folglich Ti-O-Si- Bindungen auf, wie bei Post et al. beschrieben wird [135]. Diese Bindungen gehen leichter eine kovalente Bindung mit weiteren Silicium und Stickstoffatomen ein. Eine Schichtabscheidung ist damit auf Ti/TiO₂ gegenüber HOPG begünstigt, da die erste Atomlage der Beschichtung auf der sauerstoffhaltigen

Substratoberfläche begünstigt gebildet wird. Auf die Bildung weiterer Atomlagen der Beschichtung hat das Substrat keinen weiteren Einfluss. Die begünstigte Abscheidung ist auch auf andere sauerstoffhaltige Materialien übertragbar. Die geringen Mengen an Sauerstoff auf der Oberfläche des HOPG haben somit vermutlich einen Einfluss auf die Effektivität der Schichtabscheidung. Im Plasma kommt es zur Bildung von UV-Licht. Dieses hat zusätzlich einen positiven Effekt für die Schichtabscheidung auf TiO_2 , da dieses photokatalytisch aktiv ist. Es bilden sich Elektronen-Loch-Paare was zu einer Steigerung der Reaktivität der Oberfläche führt [170].

Abbildung 7.2 zeigt die XPS-Detailspektren vom N 1s- und Si 2p-Orbital der Primerbeschichtung auf dem Titansubstrat (oben) und HOPG (unten). Auf beiden Substraten lassen sich Si^{4+} -N, Si^{2+} -N und Oxinitride finden. Die Anteile sind jeweils vergleichbar. Es handelt sich um die selben Komponenten, welche bereits in der detaillierten Betrachtung der Primerbeschichtung in Kapitel 6.2.1 betrachtet wurden. Zu einer stabilen Bindung an die Oberfläche kommt es nur über Sauerstoffatome der obersten Atomlage. Nur diese treten in Wechselwirkung mit den substratfremden Atomen, wobei das im Gas vorhandene Silicium stabile kovalente Bindungen zum Sauerstoff aufbaut. Daraus resultieren für beide Substrate die selben Komponenten im Detailspektrum.

Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass die Wahl des Substrates auf die Zusammensetzung der Beschichtung keinen Einfluss hat. Der Anteil an Sauerstoff ist ausschlaggebend für eine stabile Bindung und die Effektivität des Beschichtungsprozesses. Ein höherer Anteil an Sauerstoff resultiert in einer Steigerung der Umwandlungsrate.

8 Äußere Einflüsse auf die Schichtabscheidung

Bisher wurden die Einflüsse der verwendeten Substrate betrachtet und diskutiert. Dabei hat sich ein Einfluss des Sauerstoffanteils auf die Effektivität der Schichtabscheidung gezeigt. Im Folgenden werden die äußeren Einflüsse auf die Beschichtung mikroskopisch und spektroskopisch betrachtet. Zunächst werden der Partialdruck der verschiedenen Gase und die Behandlungsdauer variiert und dessen Einfluss auf die Bildung der beiden Schichten betrachtet. Ebenso wird der Einfluss der verwendeten Sauerstoffquelle für die Oxidation untersucht. Es wird zum einen reiner Sauerstoff verwendet und zum anderen Luft. Schlussendlich werden die Auswirkungen der Entladungscharakteristik des verwendeten Plasmas untersucht. Dafür werden die Spannung und die Wiederholungsrate verändert. Mit Hilfe dieser Ergebnisse werden anschließend Rückschlüsse auf den Beschichtungsmechanismus gezogen.

8.1 Partialdruckveränderungen

Das Angebot eines Reaktionspartners hat in einer Vielzahl von chemischen Reaktionen entscheidenden Einfluss auf die Umsetzung und Ausbeute. Zum einen kann es zu einer Steigerung kommen, zum anderen kann es aber auch ein limitierender Faktor sein. Der Einfluss der Anzahl an reaktiven Spezies auf die Abscheidung der Primerschicht und die Oxidation wird in diesem Kapitel betrachtet. Dafür wird der Partialdruck der verschiedenen Reaktionsgase entsprechend variiert. In Tabelle 8.1 sind die entsprechenden Reaktionsgase und deren Druckparameter einzusehen. Für die Oxidation wurden zum einen Sauerstoff- und zum anderen Luftplasma verwendet. Die Beschichtungen wurden jeweils auf Ti/TiO₂ aufgebracht. Die Reaktionszeit wurde nicht variiert. Die Primerschicht wurde mit 2 Sekunden SiH₄-Plasma abgeschieden. Die Oxidation im Luftplasma erfolgte über 2 Sekunden. Bei dem O₂-Plasma beträgt die Behandlungszeit 5 Sekunden. Für alle Plasmen wurde eine Wiederholungsrate von 5 kHz und eine Amplitude von 11,4 kV verwendet. Um die Auswirkungen im Oxidationsprozess gut vergleichen zu können, wurden die Primerbeschichtungen mit jeweils gleichen Einstellungen abgeschieden.

Der Einfluss des Partialdruckes wird zunächst mikroskopisch betrachtet. Anschließend erfolgt eine spektroskopische Untersuchung der gebildeten Schichten, zur Klärung der Bindungsverhältnisse. Ebenso werden Erkenntnisse aus der Schichtdicke gewonnen.

Tabelle 8.1: Übersicht der Partialdruckvariationen von den unterschiedlichen Reaktionsgasen

Schicht	Reaktionsgas	Partialdruck [mbar]
Primer	SiH ₄ /N ₂ -Plasma	200
		500
		600
Oxid	Luftplasma	200
		500
		1000
Oxid	O ₂ -Plasma	200
		300
		500

8.1.1 Mikroskopische Betrachtungen

An Abbildung 8.1 sind die CLSM-Aufnahmen der Schichten durch die Partialdruckveränderungen des SiH₄/N₂ Gasangebots gezeigt. Sowohl die CLSM- als auch die AFM-Aufnahmen fanden apparaturbedingt an atmosphärischer Luft statt. Um eventuelle Änderungen der Oberflächenstruktur durch den an Luft folgenden Oxidationsprozess während der Messung ausschließen zu können, wurden die Primerschichten mit identischen Oxidationsparametern im Plasma oxidiert. Damit ist die mögliche Änderung der Oberflächenstruktur durch den Oxidationsprozess identisch für jede Probe und werden im Folgenden nicht weiter betrachtet. Unterschiede in der Oberflächenstruktur entstehen folglich nur durch die Variation des Partialdruckes des Silans.

Abbildung 8.1 (A) und (B) zeigen die sich ergebene Beschichtung aus einem Angebot von 200 mbar über 2 Sekunden SiH₄/N₂. In den Aufnahmen (C) und (D) wurden 500 mbar über ebenfalls 2 Sekunden zur Abscheidung der Beschichtung verwendet. Beide Beschichtungen weisen keine Unterschiede zueinander auf. (A) und (C) zeigen eine vergleichbare Anzahl an Vertiefungen/Löcher in der Beschichtung. (B) und (D) zeigen eine optisch ähnliche Schicht. Bei 200 mbar Partialdruck des Gasgemisches ergibt sich ein R_q -Wert von 1 μm . Mit einem Angebot von 500 mbar ist die Oberflächenrauheit mit 0,9 μm vergleichbar. Allgemein sind die Schichten uneben und zeigen die Polierriefen des Titansubstrates. Die Betrachtungen mittels CLSM stellen die optische Beschaffenheit der Beschichtungen dar. Diese verändern sich durch das unterschiedliche Angebot des Reaktionsgases nicht.

Die Abbildung 8.2 zeigt die AFM-Aufnahmen der selben beschichteten Oberflächen. Mit diesen Aufnahmen ist es möglich den Einfluss des Partialdruckangebotes auf das *dusty plasma* erkennen zu können. Anders als zuvor lässt sich ein Zusammenhang mit dem Angebot an reaktiver Spezies erkennen. Bei einem geringen Druck von 200 mbar (A) kommt es zur Abscheidung kleiner Partikel im *Dusty Plasma*. Bei Erhöhung des Druckes auf 500 mbar (B) sind ebenso kleine Partikel erkennbar, jedoch in einer deutlich

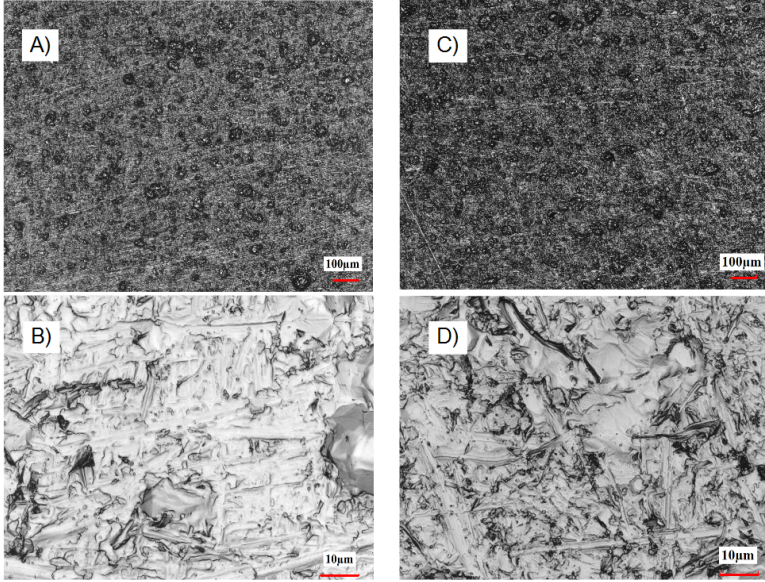


Abbildung 8.1: CLSM-Aufnahmen resultierender Beschichtungen aus unterschiedlichen SiH_4/N_2 -Partialdruck Angeboten; A) und B) 200 mbar in unterschiedlicher Auflösung; C) und D) 500 mbar in unterschiedlicher Auflösung.

höheren Anzahl. Wird der Druck auf 600 mbar erhöht (vgl. Abb. 8.2 (C)), werden so viele Partikel abgeschiedenen, dass sie optisch weniger von einander unterscheidbar sind. Die Oberfläche erscheint demnach glatter.

Tabelle 8.2: Mittlere quadratische Rauheit S_q aus den AFM-Aufnahmen der unterschiedlichen Partialdruck-Angebote

SiH_4/N_2 Druck [mbar]	S_q [nm]	Luft Druck [mbar]	S_q [nm]	O_2 Druck [mbar]	S_q [nm]
200	240,71	200	237,65	200	204,89
500	290,52	500	185,20	300	154,08
600	352,86	1000	264,24	500	158,12

Dieser Trend wird ebenso deutlich bei Betrachtung der mittleren quadratischen Rauheit S_q , welche mit Hilfe des Analyseprogramms *SPiP* berechnet wurde. Die Werte sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Sie zeigen eine Zunahme der Rauheit mit steigendem Partialdruck des SiH_4/N_2 -Gasgemisches. Eine Steigerung des Druckes für die anschließende Oxidation der Schicht zeigt keinen Trend der Messwerte und hat somit keinen Einfluss. Insgesamt ergeben sich jedoch kleine Werte für S_q . Es wird deutlich,

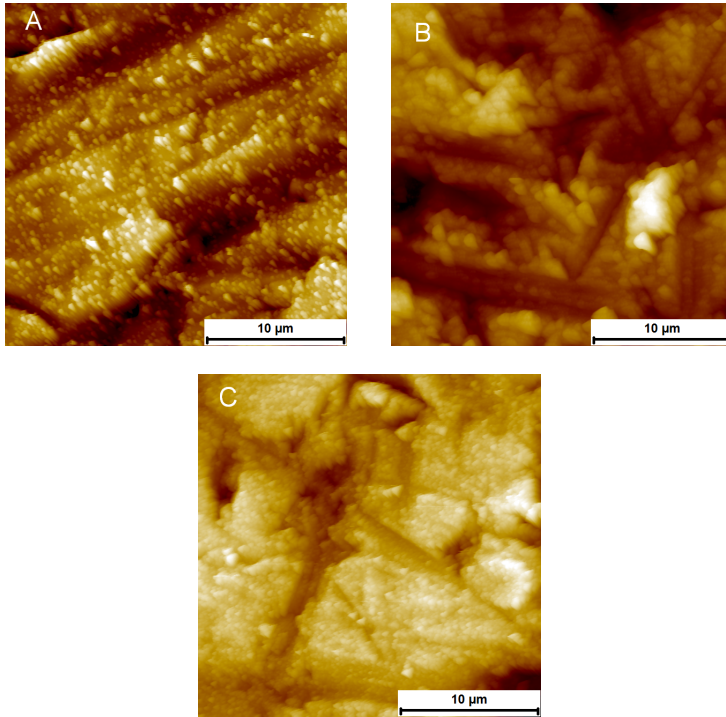


Abbildung 8.2: AFM-Aufnahmen resultierender Beschichtungen aus unterschiedlichen SiH_4/N_2 -Partialdruck Angeboten, Auflösung $25 \times 25 \mu\text{m}^2$; 200 mbar (A), 500 mbar (B), 600 mbar (C).

dass Partikel lediglich bei der Verwendung des SiH_4/N_2 -Gasgemisches abgeschieden werden, nicht während des Oxidationsprozesses. Sie haben Einfluss auf die Rauheit der Oberfläche. Mit Erhöhung des Angebots an Silan nimmt die Anzahl an gebildeten Partikeln zu. Die insgesamt kleineren Werte von S_q nach der Oxidation mit reinem Sauerstoff sind auf einen Ätzprozess der Oberfläche zurückzuführen [69], welcher durch die Wechselwirkung der Plasmaspezies mit der Oberfläche entsteht. Bei zuvor rauen Oberflächen resultiert dies in einer Verminderung der Rauigkeit und damit der Abnahme von S_q [123]. Die Effektivität des Ätzprozesses ist je nach verwendetem Gas und Oberfläche unterschiedlich. Aus den Betrachtungen zwischen den Werten der Luftoxidation und der reinen O_2 -Oxidation lässt sich vermuten, dass es zur stärkeren Ätzung in reinem Sauerstoff kommt. Im Luftplasma kann es zu Reaktionen der verschiedenen Spezies untereinander kommen, wodurch weniger für den Ätzprozess nötige zu Verfügung stehen. Ein Einfluss des Partikaldruckangebots ist nicht auszumachen.

8.1.2 Spektroskopische Betrachtungen

Im Folgenden wird der Einfluss unterschiedlicher Partialdruckangebote der Plasmabehandlungen auf die Bindungsverhältnisse und gebildeten Komponenten in den Schichten spektroskopisch betrachtet. Dafür werden die Änderungen im N 1s- und Si 2p Orbital zunächst von der Primerschicht und anschließend von der oxidischen Schicht analysiert.

Siliciumnitrid Beschichtung

Aus den XPS-Übersichtsspektren lassen sich von den Intensitäten der verschiedenen Orbitale allgemeine Rückschlüsse auf die Anteile der Elemente der Primerschicht schließen. Die Primerschicht besteht hauptsächlich aus Silicium und Stickstoff. Weiterhin lassen sich Kohlenstoff und Titan, je nach Schichtdicke detektieren. Abbildung 8.3 zeigt die Änderung der Anteile von Stickstoff und Silicium bei unterschiedlichen Partialdruckangeboten des SiH_4/N_2 -Gasgemisches.

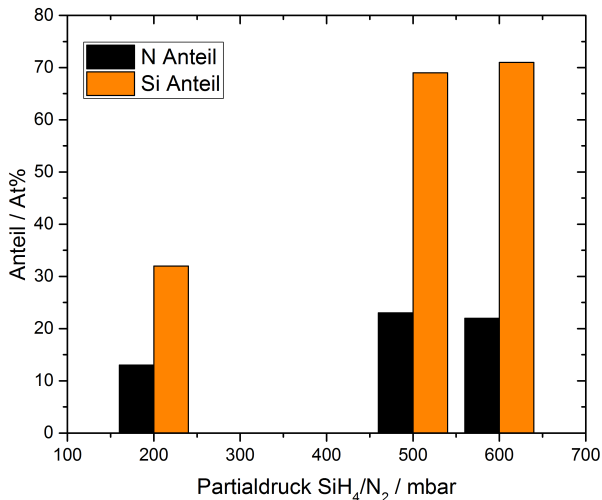


Abbildung 8.3: Anteilsänderung des N 1s- und Si 2p-Orbitals mit unterschiedlichem Partialdruck des SiH_4/N_2 -Gasgemisches

Mit steigenden Angebot von SiH_4 und N_2 ist ebenso ein Anstieg von Silicium und Stickstoff in der resultierenden Primerschicht auszumachen. Jedoch ist der Anstieg bei Silicium deutlich stärker ausgebildet. Begründet ist dies darin, dass das Silan durch die Zündung des DBE dissoziiert wird und damit hoch reaktiv ist. Die Dreifachbindung des Stickstoffmoleküls ist deutlich stabiler, was eine geringere Reaktivität zur Folge hat. Zur Bildung des Siliciumnitrides kommt es durch die Wechselwirkung des molekularen Stickstoffs mit der Substratoberfläche, wodurch die Bildungsreaktion katalysiert wird.

Durch die Betrachtung des Si/N Verhältnisses (vgl. Tabelle 8.3) werden die Folgen des unterschiedlichen Partialdrucks sichtbar. Bei einem Angebot von 200 mbar beträgt das Verhältnis 1,5, was oberhalb von den 0,75 des Si_3N_4 liegt. Mit steigendem Partialdruck des Silan-Stickstoff-Gasgemisches steigt das Verhältnis bis zu 3,2 bei 600 mbar an.

Tabelle 8.3: Änderung des Si/N-Verhältnisses und der Schichtdicke der Primerschicht sowie resultierender Abscheiderate in Abhängigkeit des Partialdrucks des SiH_4/N_2 -Gasgemisches

Druck [mbar]	Verhältnis Si/N	Schichtdicke [nm]	Abscheiderate [nm/s]
200	1,5	5,3	2,6
500	2,9	7,8	3,9
600	3,2	8,2	4,1

In der Tabelle 8.3 ist ebenso die Änderung der Primerschichtdicke und die resultierende Abscheiderate in Abhängigkeit vom Partialdruckangebot des SiH_4/N_2 -Gasgemisches aufgeführt. Die Schichtdicke berechnet sich nach Gleichung 3.10. Die Abscheiderate ergibt sich aus dem Quotienten der Schichtdicke und der Behandlungsdauer. Es ist zu erkennen, dass sowohl die Schichtdicke als auch die Abscheiderate mit Erhöhung des Partialdruckes zunehmen. Jedoch wird in Abbildung 8.4 deutlich, dass der Anstieg der Abscheiderate bei höheren Partialdrücken geringer wird. Mit Erhöhung des Partial-

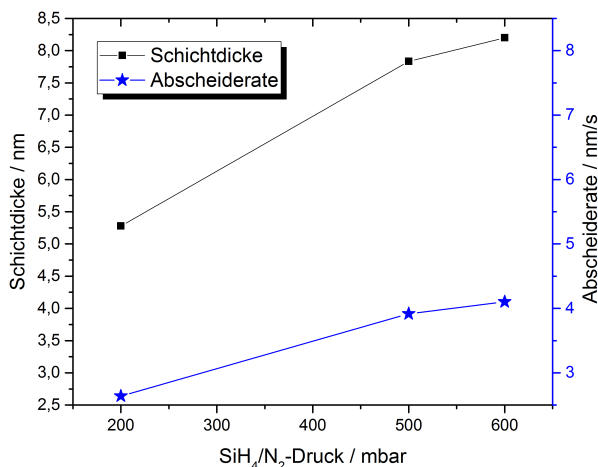


Abbildung 8.4: Schichtdicke der Primerschicht und resultierende Abscheiderate in Abhängigkeit vom Partialdruck des SiH_4/N_2 -Gasgemisches

drucks kommt es zur einer Zunahme an reaktiven Teilchen im Gesamtvolumen. Damit steht mehr für eine Reaktion und somit zur Abscheidung der Siliciumnitridschicht zur

Verfügung. Es kommt zum Anstieg an Si und N im Übersichtsspektrum. Der Anteil an Si in der Beschichtung steigt mit erhöhten Partialdruck schneller als der des Stickstoffs an. Die Schichtdicke nimmt zu und damit die Intensität des Ti 2p-Orbitals ab. Die steigende Abscheiderate mit Druckerhöhung zeigt, dass es möglich ist, auf eine bestehende Siliciumnitridatomlage, weitere Atomlagen aufzubringen. Jedoch nimmt die Rate geringfügig ab, was für eine verminderte Reaktionsfähigkeit spricht.

Die Abbildung 8.5 sind die Detailspektren des N 1s-Orbitals der Primerschicht in Abhängigkeit vom Partialdruck des SiH_4/N_2 -Gasgemisches dargestellt. Zu erkennen sind die in Kapitel 6.2.1 diskutierten Komponenten. Dabei handelt es sich um $\text{Si}^{4+}\text{-N}$, $\text{Si}^{2+}\text{-N}$ und verschiedene Oxinitride benannt mit $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$. Mit steigendem Partialdruck des Reaktionsgases steigt der Anteil an $\text{Si}^{4+}\text{-N}$ und im Gegenzug ist weniger $\text{Si}^{2+}\text{-N}$ vorhanden. Es bilden sich nur wenige Oxinitride. Der Anteil wird als konstant angenommen, da die Differenz sich im Bereich der Messungenauigkeit bewegt. Bei einem Angebot von 200 mbar besteht die Beschichtung jeweils zu gleichen Teilen aus Si_3N_4 und Siliciumnitriden anderer Oxidationsstufen.

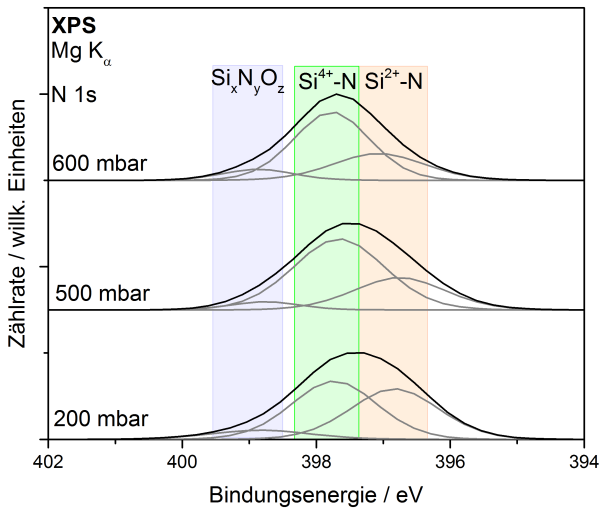


Abbildung 8.5: XPS-Detailspektren des N 1s-Orbitals der Primerbeschichtung in Abhängigkeit des Partialdrucks des SiH_4/N_2 -Gasgemisches

Durch das erhöhte Angebot an reaktiven Spezies ist folglich genug Stickstoff vorhanden, um das thermodynamisch stabilere Si_3N_4 , wobei es sich um die Oxidationsstufe 4+ des Siliciums handelt, bilden zu können. Dieses bildet sich bevorzugt gegenüber Verbindungen der Oxidationsstufe 2+. Die geringen identischen Mengen an $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ bilden sich vermutlich aus minimalen vorhandenen Sauerstoffverunreinigungen. Im Folgenden wird der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Oxidationsprozess betrachtet.

Siliciumoxid-Beschichtung

Zunächst lassen sich Erkenntnisse aus den XPS-Übersichtsspektren zur Oxidation der Primerschicht ziehen. Nach der Behandlung mit einem sauerstoffhaltigen Plasma sind hauptsächlich die Elemente Si, N und O zu detektieren.

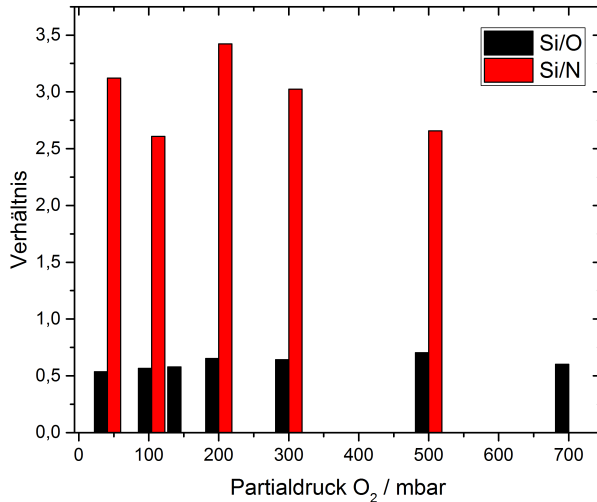


Abbildung 8.6: Verhältnis von Silicium zu Stickstoff bzw. Sauerstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Sauerstoff hat dabei deutlich an Intensität gewonnen, während die Intensität von Stickstoff im Vergleich zur Primerbeschichtung abnimmt. Die Zählrate des Siliciums bleibt nahezu unverändert (vgl. Kapitel 6.2). Des weiteren finden sich Restanteile von C und Ti. Zur Betrachtung des Einflusses von einem höheren Sauerstoffgehalt im Plasma werden die Verhältnisse der Elemente zueinander betrachtet. Dabei ist von besonderem Interesse das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff und Silicium zu Stickstoff. Beide sind in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in der Abbildung 8.6 dargestellt.

Es lässt sich erkennen, dass das Verhältnis von Si/N auch hier weiterhin deutlich über 0,75 von Si₃N₄ liegt. Durch ein höheres Angebot an Sauerstoff ist keine Änderung des Verhältnisses zu erkennen. Der Wert liegt im Mittel knapp unter 3. Bei der Betrachtung der Zählrate des N 1s-Orbitals in Abbildung 8.7 fällt auf, dass es zu einer Zunahme mit höheren Sauerstoffangebot kommt. Bei einem geringen Partialdruck an Sauerstoff bei der Verwendung von Luftplasma zur Oxidation liegt das Verhältnis von Si/O bei 0,5, was für stöchiometrisches SiO₂ steht. Bei einer Erhöhung des Sauerstoffangebots, erhöht sich ebenfalls das Verhältnis bis ca. 0,7. Es ist weniger Sauerstoff pro Siliciumatom vorhanden. Die Betrachtung der Zählrate des O 1s-Orbitals aus Abbil-

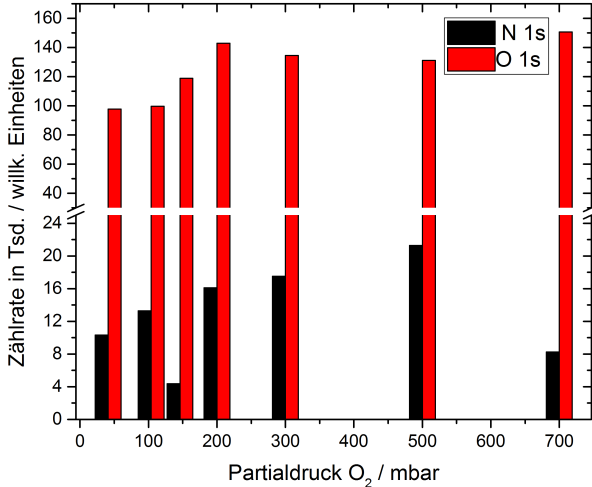


Abbildung 8.7: Zählrate des O 1s- und N 1s-Orbitals in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Abbildung 8.7 zeigt, dass mit höheren Sauerstoffangebot im Plasma die Zählrate steigt und damit der Anteil an Sauerstoff im Film. Zusätzlich ist zu beobachten, dass die Zählrate des O 1s-Orbitals im Bereich von niedrigeren Drücken ansteigt. Ab ca. 200 mbar bleibt die Zählrate näherungsweise konstant.

In Abb. 8.8 sind die XPS-Detaillspektren der N 1s- und Si 2p-Orbitale bei unterschiedlichen Sauerstoffangebot aus reinem Sauerstoff und atmosphärischer Luft im Vergleich zum Detailspektrum der Primerbeschichtung dargestellt. Die Gesamtintensitäten des N 1s- und Si 2p-Orbitals sind nicht mit einander vergleichbar, da sie jeweils normiert sind. Zunächst werden bei der Abscheidung von der Siliciumnitridschicht Nitride unterschiedlicher Oxidationszahlen abgeschieden. An die Messkurve angenähert wurden dabei Si⁴⁺-N (A) und Si²⁺-N (B). Neben diesen bildet sich zusätzlich ein geringer Anteil eines Siliciumoxinitrides der allgemeinen Summenformel Si_xN_yO_z (C) (vgl. Kapitel 6.2.1). In der Primerbeschichtung ist der Anteil dieser Komponente jedoch sehr gering, da nur wenig Sauerstoff für die Bildung dieser vorhanden ist. Durch die Oxidation der Beschichtung nimmt der Anteil des Oxinitrides im Vergleich zu den Nitriden zu. Unabhängig von der Menge an angebotenen Sauerstoff beinhaltet die Schicht ca. 15 ± 3 At% an Oxinitrid. Der Anteil an Si⁴⁺-O kann im Si 2p-Orbital betrachtet werden. Dabei ergibt sich, dass im Luftplasma 64 ± 3 At% des Peaks Si⁴⁺-O zugeordnet werden können. Im reinen Sauerstoffplasma ist der Anteil größer und liegt bei 73 ± 3 At%.

Jiménez et al. beschrieben den Mechanismus als layer-by-layer Oxidation [83]. Hierbei soll es zunächst zu einem kompletten Austausch des Stickstoffs durch Sauerstoff in

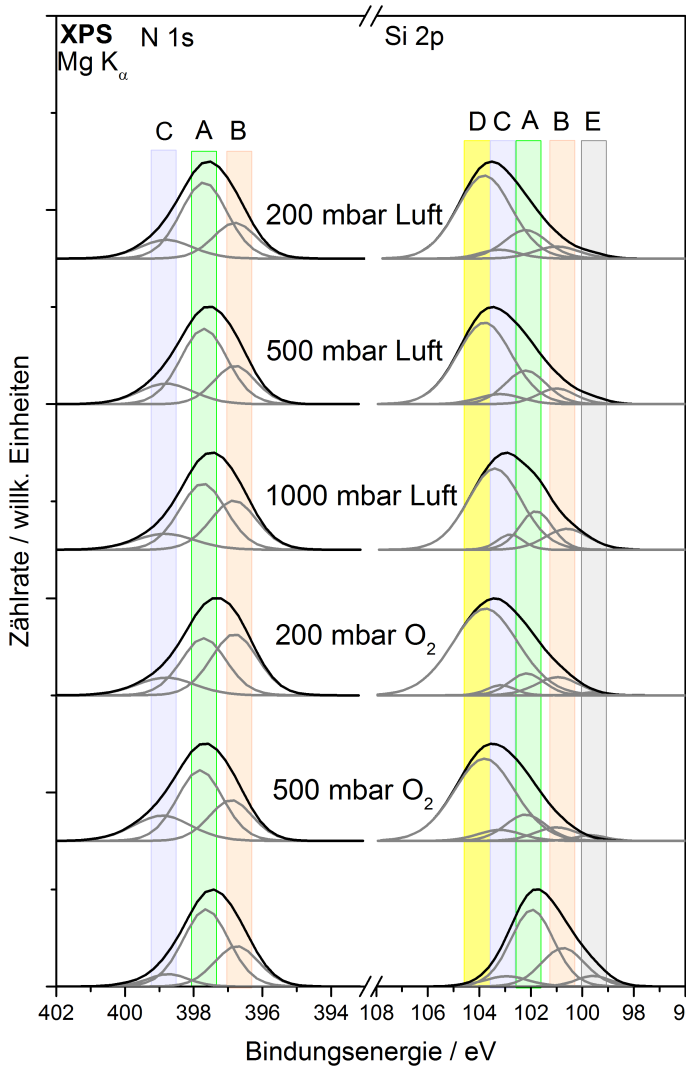


Abbildung 8.8: XPS-Detailspektren der N 1s- und Si 2p-Orbitale der Primerschicht (unten) im Vergleich zur oxidierten Beschichtung bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdruck; angepasste Komponenten an den Kurvenverlauf sind mit A-E abgekürzt, A: $\text{Si}^{4+} - \text{N}$, B: $\text{Si}^{2+} - \text{N}$, C: $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$, D: $\text{Si}^{4+} - \text{O}$, E: Si^0 .

der obersten Atomlage kommen. Danach folgen die nächsten Schichten nacheinander. Dafür diffundiert Sauerstoff in die Beschichtung hinein, substituiert den vorhandenen Stickstoff, welcher diese ebenso diffusionskontrolliert verlässt (vgl. Kapitel 2.3.2). Bei der Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass es durch das steigende Angebot an reaktivem Sauerstoff zur kompletten Oxidation der obersten Atomlage kommt. Bei dieser Substitution kann der Stickstoff ungehindert die Beschichtung verlassen. Da mehr Sauerstoff zur Verfügung steht, als für die Bildung von SiO_2 benötigt wird, kann es zu Si-O-Verbindungen kommen, wodurch sich das steigende Si/O-Verhältnis erklärt. Die nachfolgenden Reaktionen der unteren Schichten sind maßgeblich von der Diffusion vom atomaren Sauerstoff und Stickstoff in der Schicht abhängig, wie es auch von Deschaux-Beaume et al. beschrieben wird [40]. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist dabei unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Zur Substitution der nächstgelegenen Stickstoffatome müssen zunächst die Sauerstoffatome durch die gebildete oberste Siliciumoxidschicht diffundieren. Die substituierten Stickstoffatome müssen ebenfalls durch diese diffundieren, um die Beschichtung verlassen zu können. Daher werden die Diffusionskoeffizienten beider in SiO_2 betrachtet. Die Diffusionsgeschwindigkeit D_0 von Stickstoff in SiO_2 beträgt $D_0(\text{SiO}_2) = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ und ist damit größer als die des Sauerstoffatoms mit $D_0(\text{SiO}_2) = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$. Daraus resultiert, dass letzteres der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation ist. Durch das hohe Angebot an Sauerstoff, stehen mehr Teilchen zur Diffusion zur Verfügung. Es kann jedoch nur eine gewisse Schichtdicke an reinem Siliciumoxid gebildet werden, da der Sauerstoff den nächst gelegenen Stickstoff substituiert. Sobald alle angebotenen reaktiven Spezies aufgebraucht sind, kommt die Reaktion zum Erliegen. Der substituierte Stickstoff diffundiert in Richtung der obersten Atomlage. Bei einem Verlassen des Stickstoffs aus der Beschichtung müsste es nach dem Mechanismus von Jiménez et al. zur Abnahme der N 1s-Intensität kommen. Jedoch zeigen die Ergebnisse eine Zunahme mit Erhöhung des Sauerstoffangebots und damit ein gleichbleibendes Verhältnis von Si/N. Dies lässt auf einen in der Siliciumoxidschicht zurück bleibenden Stickstoff schließen, welcher damit nicht vollständig aus der Beschichtung entweicht. Dies ist auch in den Ergebnissen von Kennedy et al. auszumachen. Hier ist in der obersten Atomlage weiterhin ein gewisser Anteil von Stickstoff vorhanden [89].

Kaluri et al., Kennedy et al. und Deschaux-Beaume et al. beschreiben die Bildung von Siliciumoxinitriden bei der Oxidation von Si_3N_4 im Sauerstoffplasma [40, 84, 89]. Messungen von Tiefenprofilen zeigen, dass in den ersten Nanometern der Anteil an Sauerstoff in Vergleich zu Stickstoff deutlich überwiegt. Mit zunehmender Tiefe der Schicht fällt der Sauerstoffanteil ab und der des Stickstoffs nimmt dementsprechend zu. Daraus wird ein drei-Schichten-Aufbau geschlossen. Die oberste Schicht besteht zum größten Teil aus Siliciumoxid, anschließend folgt eine Übergangsschicht aus Siliciumoxinitriden. Bei der untersten Schicht handelt es sich um Si_3N_4 , welches noch nicht oxidiert ist. Die Schicht der Oxinitride beträgt ca. 7 nm. Es konnte eine Konvertierungsrate vom Siliciumnitrid in Siliciumoxid von $5,1 \cdot 10^{-3} \text{nm/s}$ ermittelt werden. Eine Abhängigkeit von

8 Äußere Einflüsse auf die Schichtabscheidung

Druck, Zeit, Spannung und Wiederholungsfrequenz wurde nicht betrachtet. Im Folgenden werden die Auswirkungen erhöhter Plasmabehandlungszeiten auf die Siliciumnitrid und -oxid Schicht genauer betrachtet.

8.2 Auswirkungen erhöhter Plasmabehandlungszeiten

Nachdem der Einfluss einer Erhöhung der Anzahl von reaktiven Spezies im Plasma untersucht wurde, ist nun der Einfluss einer Erhöhung der Reaktionszeit zu betrachten. Diese kann ebenso von Einfluss sein, da die reaktiven Spezies länger zur Verfügung stehen und Reaktionen über einen längeren Zeitraum ablaufen können. In der Tabelle 8.4 sind die unterschiedlichen Behandlungszeiten für die Primerabscheidung und die Oxidation mit Sauerstoffplasma aufgeführt. Alle Schichten wurden auf Ti/TiO₂ abgeschieden. Der Druck für das Gasgemisch SiH₄/N₂ beträgt jeweils 200 mbar. Bei der Verwendung von O₂-Plasma werden 200 mbar angeboten. Innerhalb der Zeitvariationsreihen wurden die Siliciumnitridschichten unter den selben Bedingungen abgeschieden. Für alle Plasmen wurde eine Wiederholungsrate von 5 kHz und eine Amplitude von 11,4 kV verwendet.

Zunächst erfolgt eine mikroskopische Betrachtung der möglicher Unterschiede durch unterschiedliche Behandlungsdauern. Anschließend werden die Zusammensetzungen und Bindungsverhältnisse spektroskopisch untersucht.

Tabelle 8.4: Übersicht der Zeitvariation der unterschiedlichen Reaktionsgase

Schicht	Reaktionsgas	Zeit [s]
Primer	SiH ₄ /N ₂ -Plasma	2
		5
		20
Oxid	O ₂ -Plasma	2
		5
		10
		20

8.2.1 Mikroskopische Betrachtungen

In Abbildung 8.9 sind die AFM-Aufnahmen der Beschichtungen bei unterschiedlichen Behandlungszeiten mit dem SiH₄/N₂-Plasma dargestellt. Zu beachten ist, dass die Messung unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt wurde. Um eine mögliche Beeinflussung durch den Oxidationsprozess während der Messung ausschließen zu können, wurden die Primerbeschichtungen kontrolliert unter identischen Bedingungen im Sauerstoffplasma oxidiert. Bei einer kurzen Abscheidungszeit von 2 Sekunden (A) wirkt die Oberfläche deutlich rauer als bei einer längeren Abscheidezeit von 5 Sekunden (B). Zur Analyse wurden die S_q -Werte miteinbezogen. Diese unterscheiden sich nur geringfügig, was aus Tabelle 8.5 hervorgeht.

In Tabelle 8.5 sind die mittleren Rauheiten S_q in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Angebotszeit der verschiedenen Reaktionsgase zusammengefasst. Bei der

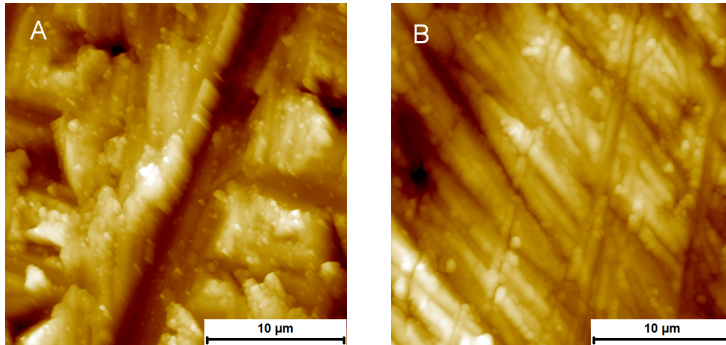


Abbildung 8.9: AFM-Aufnahmen resultierender Beschichtungen aus unterschiedlichen SiH_4/N_2 -Behandlungszeiten, Auflösung $25 \times 25 \mu\text{m}^2$; 2 Sekunden (A), 5 Sekunden (B).

Abscheidung der Siliciumnitridschicht aus dem silanhaltigen Plasma ist kein Trend erkennbar. Alle Werte weisen eine hohe Rauheit auf, was eine Folge der Bildung von Partikeln im *Dusty Plasma* ist (s. Kapitel 6.1). Es ist ebenso erkennbar, dass die Größe der Partikel konzentrationsabhängig ist, wie von Howling et al. beschrieben [77]. Diese ist bei jeder Abscheidung identisch. Durch die längere Reaktionszeit kommt es zu einer größeren Anzahl an abgeschiedenen Partikeln auf der Oberfläche. Damit erscheint diese glatter, da die kleinen Partikel dicht gepackt sind.

Tabelle 8.5: Zusammenfassung der mittleren Rauheit S_q in Abhängigkeit von der Behandlungszeit und unterschiedlichen Reaktionsgasen

Silan-Plasma		Luft-Plasma		Sauerstoff-Plasma	
Zeit [s]	S_q	Zeit [s]	S_q	Zeit [s]	S_q
2	412	5	421	5	377
5	377	-	-	10	213
20	474	20	203	20	220

In Abbildung 8.10 sind die AFM-Aufnahmen der resultierenden Beschichtungen bei unterschiedlichen Oxidationszeiten im Luftplasma bei 1000 mbar von 5 Sekunden (A,B) und 20 Sekunden (C,D) dargestellt. Es ist eine Abnahme der Oberflächenrauheit zu erkennen. Bei einer kurzen Oberflächenbehandlung sind die Partikel, welche zuvor bei der Primerabscheidung durch das Dusty Plasma (s. Kapitel 6.1) abgeschieden werden, deutlich erkennbar. Bei einer langen Behandlungszeit im Luftplasma, nimmt die Oberflächenrauheit im Mittel ab. Dies ist ebenso im Wert von S_q zu erkennen. Dieser

nimmt mit steigender Behandlungsdauer ebenfalls ab. Grund dafür ist vermutlich der mit der Zeit deutlich zunehmende Effekt des Ätzens von Oberflächen.

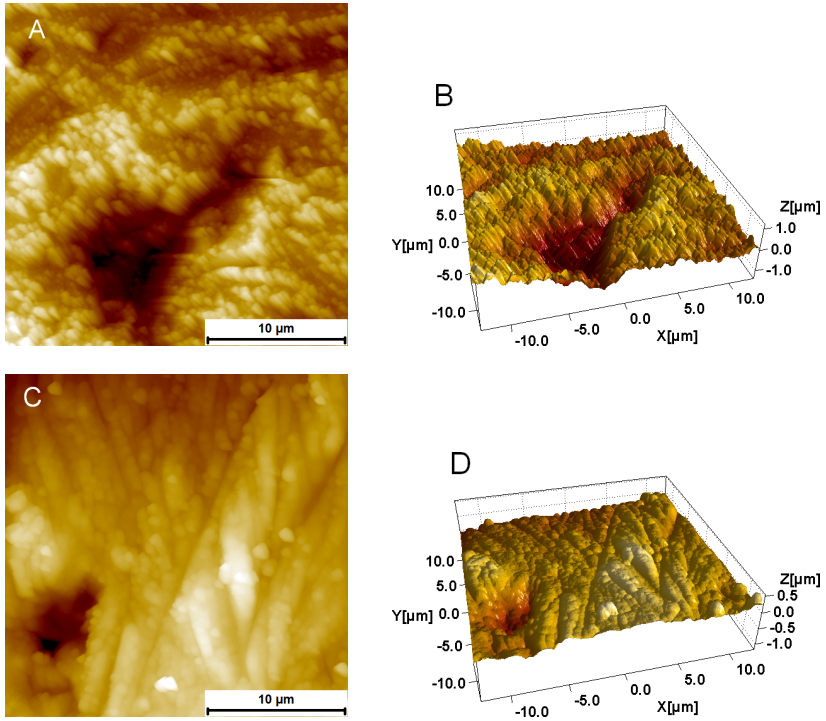


Abbildung 8.10: AFM-Aufnahmen der oxidierten Beschichtung nach 5 Sekunden (A,B) und nach 20 Sekunden Luftplasmabehandlung (C,D), Auflösung $25 \times 25 \mu\text{m}^2$.

Betrachtungen im CLSM ergaben keine auszumachenden Unterschiede. Die Beschichtungen gleichen den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Schichten. Sie sind uneben, glasartig und weisen vereinzelt Löcher auf. Die Abbildungen sind im Anhang Abbildung 9.4 einzusehen.

8.2.2 Spektroskopische Betrachtungen

Im Folgenden wird der Einfluss unterschiedlicher Behandlungszeiten im Plasma auf die Bindungsverhältnisse und gebildeten Komponenten in den Schichten spektroskopisch betrachtet. Dafür werden die Änderungen im N 1s- und Si 2p Orbital zunächst von der Primerschicht und anschließend von der oxidischen Schicht analysiert.

Siliciumnitrid-Beschichtung

Aus den XPS-Übersichtsspektren lassen sich von den Intensitäten der verschiedenen Orbitale allgemeine Rückschlüsse auf die Anteile der Elemente schließen. Neben den Hauptbestandteilen der Primerschicht von Silicium und Stickstoff, werden ebenso Titan und Sauerstoff detektiert. Deren Anteile variieren je nach Schichtdicke und werden zur Berechnung dieser verwendet. In Abbildung 8.11 ist die Änderung der Zählraten des N 1s- und Si 2p-Orbitals mit steigender Behandlungsdauer aufgetragen.

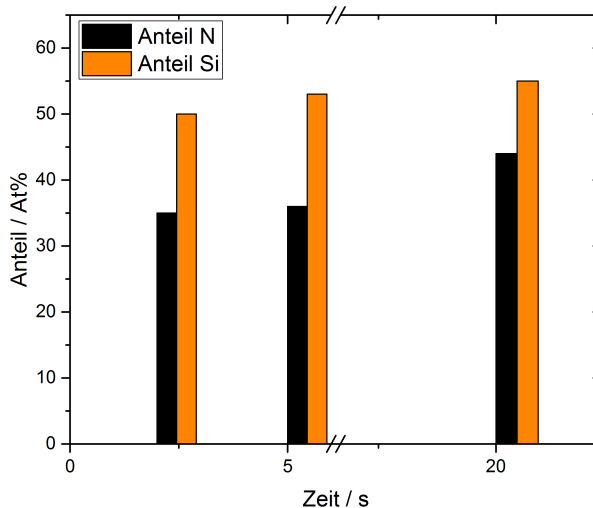


Abbildung 8.11: Anteilsänderung des N 1s- und Si 2p-Orbitals der Siliciumnitridschicht mit steigender Behandlungsdauer

Die Anteile von N und Si bei 2 Sekunden sind vergleichbar mit den Verhältnissen der Betrachtungen der Partialdruckabhängigkeit bei 200 mbar (vgl. Kapitel 8.1.2). Mit steigender Abscheidezeit nehmen die Anteile von N und Si leicht zu. Die Differenz zu kürzeren Behandlungszeiten ist jedoch bei beiden Komponenten unterschiedlich. Dieser Effekt hat Einfluss auf das Si/N-Verhältnis. Dieses ist in Tabelle 8.6 zusammengefasst. Bei einer Behandlungsdauer von 2 Sekunden beträgt das Verhältnis 1,4, was näherungsweise Si_3N_2 entspricht. Nach einer Abscheidezeit von 20 Sekunden beträgt dieses nur

noch 0,9, womit der Anteil an Stickstoff im Vergleich zu Silicium zugenommen hat. Das Verhältnis nähert sich Si_3N_4 an. Zusätzlich ist zu erkennen, dass dieses Verhältnis bereits nach 5 Sekunden fast erreicht ist. In den letzten 15 Sekunden zwischen 5 Sekunden und 20 Sekunden treten keine nennenswerten Änderungen in den Anteilen auf.

Tabelle 8.6: Änderung des Si/N-Verhältnisses und der Schichtdicke der Primerschicht sowie resultierender Abscheiderate in Abhängigkeit der Behandlungsdauer

Zeit [s]	Verhältnis Si/N	Schichtdicke [nm]
2	1,4	5,3
5	1,0	8,7
20	0,9	8,7

Die Schichtdicke wurde nach Gleichung 3.10 berechnet und ist in Tabelle 8.6 aufgeführt. Bei einer Behandlungszeit von 2 Sekunden beträgt diese 5,3 nm, was einer Abscheiderate von 2,6 nm/s entspricht. Bei einer Erhöhung der Behandlungsdauer wird deutlich, dass die Abscheidungseffektivität nicht linear abnimmt. Bereits die Differenz zwischen 2 und 5 Sekunden Behandlungsdauer zeigt eine geringere Zunahme der Schichtdicke im Vergleich zur Effektivität innerhalb der ersten 2 Sekunden. Zwischen 5 Sekunden und 20 Sekunden Behandlungsdauer ändert sich die Schichtdicke nicht. Es kann davon ausgegangen werden, dass es bei einer Behandlungsdauer oberhalb von 5 Sekunden zu keiner weiteren Schichtabscheidung kommt. Demnach kann vermutet werden, dass die Effektivität der Schichtabscheidung in der ersten Sekunde den höchsten Wert erreicht und danach stark abnimmt.

Die Betrachtung der XPS-Detailspektren des N 1s-Orbitals sind mit den Beobachtungen aus den stöchiometrischen Verhältnissen konsistent und sind in Abbildung 8.12 dargestellt. Bei einer kurzen Behandlungszeit von 2 Sekunden ist der Anteil an Si_3N_4 und Si_3N_2 nahezu identisch. Mit steigender Behandlungsdauer beinhaltet die Beschichtung mehr Si^{4+} -N- im Vergleich zu Si^{4+} -N-Verbindungen. Auch hierbei ist kein Unterschied zwischen 5 Sekunden und 20 Sekunden Behandlungsdauer auszumachen. Der Anteil an Oxinitridkomponenten steigt leicht mit anhaltender Behandlung.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass in den ersten Sekunden der Abscheidung einer Siliciumnitridschicht mittels SiH_4/N_2 -Plasma sich zunächst Nitride aller Oxidationsstufen im selben Verhältnis bilden. Diese Abscheidung erfolgt mit einer hohen Abscheiderate. Nach den ersten 2 Sekunden der Abscheidung ist der weitere Eintrag von Stickstoff gering. Dadurch bindet dieser an bereits gebundenen Silicium und es bildet sich mehr Si^{4+} -N. Zusätzlich sind Verbindungen der Oxidationsstufe Si^{2+} thermodynamisch weniger stabil und reagieren mit der Zeit zu den stabileren Si^{4+} -N-Verbindungen. Mit andauern der Plasmabehandlung wird diese Reaktion begünstigt. Das Oxinitrid bildet sich aus den geringen Mengen an vorhandenen Sauerstoff vom Substrat Ti/TiO_2 . Für die Abscheidung der Siliciumnitridschicht wurde ein definiertes

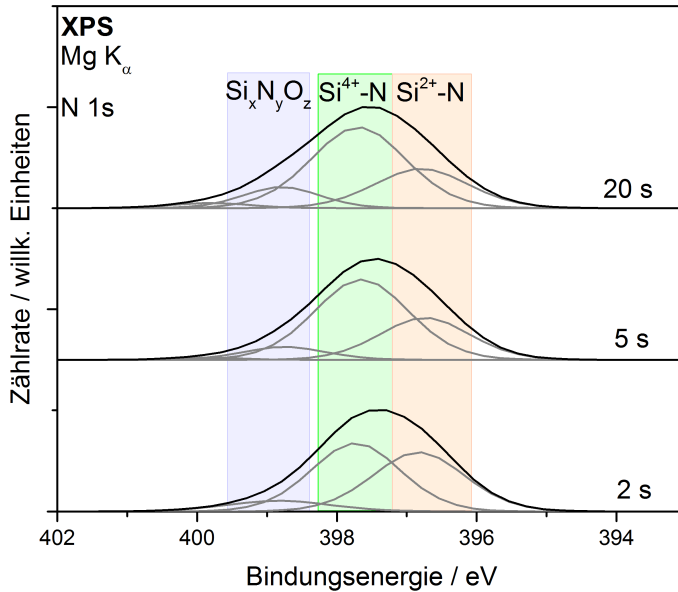


Abbildung 8.12: XPS-Detaillenspektren des N 1s-Orbitals der Primerbeschichtung in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer

Volumen an reaktivem Gas verwendet, kein Gasfluss. Demnach werden keine reaktiven Spezies mit der Zeit nachgeliefert. Damit lassen sich die Beobachtungen der geringeren Abscheiderate mit der Zeit erklären. Es kommt zur Reaktion und Abscheidung in den ersten 5 Sekunden der Verwendung des Plasmas. Danach sind keine oder kaum reaktive Spezies im Plasma vorhanden, welche zur Abscheidung der Schicht führen können. Den effektivsten Zeitraum stellen die ersten zwei Sekunden dar, mit einer Abscheiderate von 2,6 nm/s.

Bei der Erhöhung des Partialdruckes bei gleichbleibender Behandlungszeit kommt es zur Zunahme der Abscheiderate. Zusammengefasst kommt es damit innerhalb weniger Sekunden zur vollständigen Reaktion der reaktiven Teilchen und damit Schichtabscheidung unabhängig vom Angebot derer. Durch einen höheren Partialdruck, sind mehr reaktive Teilchen vorhanden und es kann mehr abgeschieden werden. Nachfolgend wird der Einfluss erhöhter Plasmabehandlungszeiten bei der Oxidation der Primerbeschichtung untersucht.

Siliciumoxid-Beschichtung

Die Oxidation der Primerschicht bei unterschiedlichen Behandlungszeiten wird anhand von 200 mbar O_2 -Plasma untersucht. Über die Behandlungszeit werden wie bei der Abscheidung des Siliciumnitrides keine reaktiven Spezies nachgeliefert, da es sich um ein definiertes Reaktionsvolumen handelt. Eine Betrachtung der XPS-Übersichtsspektren weist die Elemente des Siliciums, Sauerstoffs und Stickstoffs auf. Je nach Schichtdicke sind zusätzlich die Orbitale des Kohlenstoffs und Titans detektierbar.

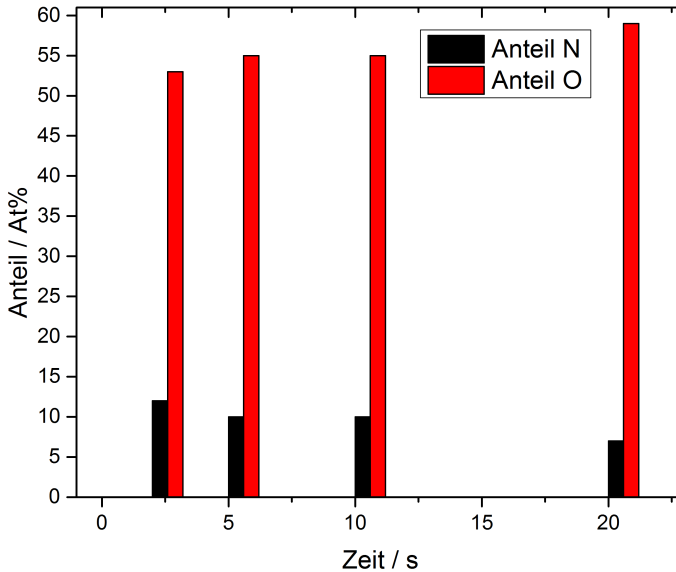


Abbildung 8.13: Stickstoff- und Sauerstoff-Anteile der Beschichtung in Abhängigkeit von der Behandlungszeit

Bei steigender Behandlungszeit im Sauerstoffplasma bleibt der Anteil an Si in der Beschichtung konstant bei ca. 33 At%. Die Änderung der Anteile vom Stickstoff und Sauerstoff ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Mit zunehmender Behandlungszeit steigt der Anteil an Sauerstoff, wobei der von Stickstoff sinkt. Die resultierende Beschichtung beinhaltet einen Sauerstoffanteil zwischen 50 At% und 60 At%, je nach Dauer der Oxidation im Plasma. Der Stickstoffanteil sinkt unter 10 At%. Dieses spiegelt sich ebenso in der Betrachtung der Verhältnisse des Siliciums zu Stickstoff und Sauerstoff wieder, welches in Abbildung 8.14 dargestellt ist. Das Verhältnis von Si/N liegt bereits bei geringen Oxidationszeiten über 0,75 von Si_3N_4 . Eine Verlängerung der Behandlungszeit, lässt dieses Verhältnis bis auf 4,7 ansteigen. Das Verhältnis von Si/O nähert sich über die steigende Behandlungsdauer 0,5 an, was stöchiometrischem SiO_2 entspricht.

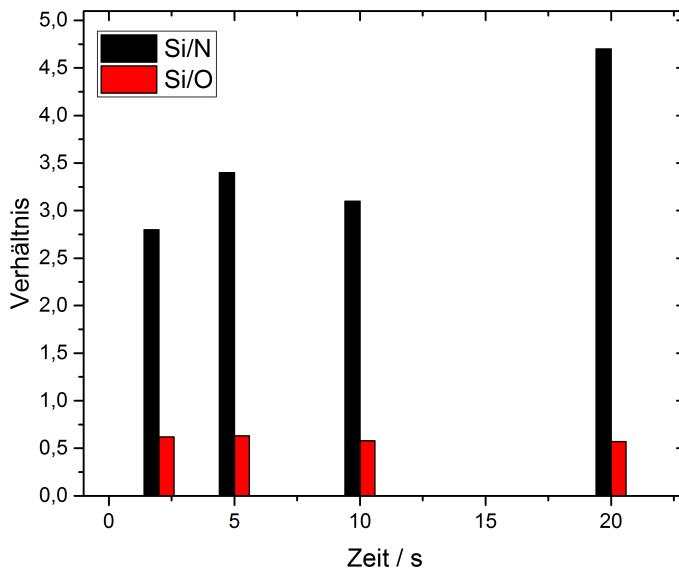


Abbildung 8.14: Verhältnis von Silicium zu Stickstoff und Sauerstoff in Abhängigkeit der Plasmabehandlungszeit

Der Oxidationsprozess der Siliciumnitridschicht ist diffusionskontrolliert. Der Sauerstoff diffundiert in die Schicht hinein und substituierter Stickstoff gelangt über Diffusion aus der Beschichtung heraus. Die Geschwindigkeit ist im Vergleich zur Abscheidung der Siliciumnitridschicht deutlich geringer. Dort sind nach wenigsten Sekunden die reaktiven Spezies im Plasmavolumen verbraucht. Auch für die Oxidation wurde die selbe Menge an reaktivem Gas angeboten. Da jedoch die Diffusion langsamer ist, wird der reaktive Sauerstoff nicht sofort aufgebraucht. So nimmt über die Zeit der Anteil an Sauerstoff in der Gesamtschicht zu. Der Stickstoff, welcher die Schicht verlässt, nimmt kontinuierlich ab. Dies liegt zum einen daran, dass die Schichtdicke der $\text{Si}^{4+}\text{-O}$ Verbindung in den obersten Lagen zunimmt. Damit kommt es zur Intensitätsabnahme von N, da die obersten Atomlagen zu einem größeren Anteil in die Gesamtintensität eingehen (vgl. Kapitel 8.1.2). Zum anderen benötigt der Stickstoff eine gewisse Zeit zur Diffusion durch die $\text{Si}^{4+}\text{-O}$ -Schicht in den obersten Atomlagen. Durch die längere Behandlungszeit hat mehr Stickstoff die Möglichkeit die Beschichtung zu verlassen.

Die XPS-Detailsspektren der oxidierten Beschichtung aus den N 1s- und Si 2p-Orbitalen geben weiteren Aufschluss zum möglichen Verlauf und sind in Abbildung 8.17 gezeigt. Es sind die unterschiedlichen Spezies in Abhängigkeit von der Behandlungszeit dargestellt. Die Spektren sind zur besseren Erkennbarkeit jeweils normiert und daher von der Intensität nur innerhalb des Orbitals vergleichbar. Im N 1s-Orbital zeigt sich

eine Abhängigkeit der Zusammensetzung der angepassten Spezies über die Zeit. Es ist zu beachten, dass der Gesamtanteil an Stickstoff und damit die Intensität des gesamten N 1s-Orbitals über die Zeit abnimmt. Der Anteil des Si^{4+} -N im N 1s-Orbital (A) bleibt bei ca. 55 At% über die Zeit konstant. Lediglich bei 2 Sekunden Reaktionszeit beträgt der Anteil 62 At%. Die thermodynamisch weniger stabile Verbindung Si^{2+} -N (B) nimmt anteilig ab. Nach 20 Sekunden können nur 11 At% dem Orbital zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu bildet sich mit steigender Behandlungsdauer mehr Oxinitrid (C). Es entstehen bis zu 31 At% nach 20 Sekunden.

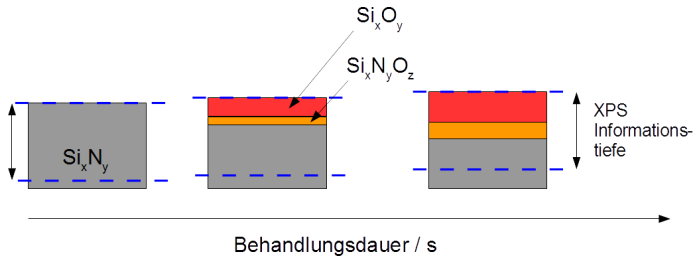


Abbildung 8.15: Schematische Darstellung der möglichen Bildung von unterschiedlichen Schichten durch die plasmaunterstützte Oxidation der Siliciumnitridbeschichtung mit Berücksichtigung der Informationstiefe für XPS

Die Messungen zur Zeitabhängigkeit bestätigen die zuvor getroffenen Beobachtungen aus den Betrachtungen zur Druckabhängigkeit (vgl. Kapitel 8.1.2). Es bilden sich während des Oxidationsprozesses drei Schichten. Diese sind schematisch in der Abbildung 8.15 dargestellt. Zusätzlich ist die Informationstiefe der XPS-Messungen markiert. Durch die Oxidation bildet sich zunächst eine Schicht aus SiO_2 in den obersten Atomlagen. Zwischen der oxidischen und nitridischen Schicht bildet sich das Siliciumoxinitrid. Mit steigender Behandlungszeit nimmt der Anteil der Siliciumoxidschicht zu.

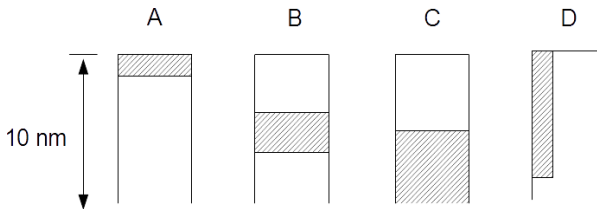


Abbildung 8.16: Unterschiedliche Ansammlungsbereiche einer Komponente im Bereich der XPS-Informationstiefe mit gleicher resultierender Zählratenintensität, nach [163]

Der Anteil an detektiertem Stickstoff aus Siliciumnitrid wird zunehmend kleiner, was nicht nur Folge der Stickstoffs substitution ist. Die Komponenten der untersten Atom-

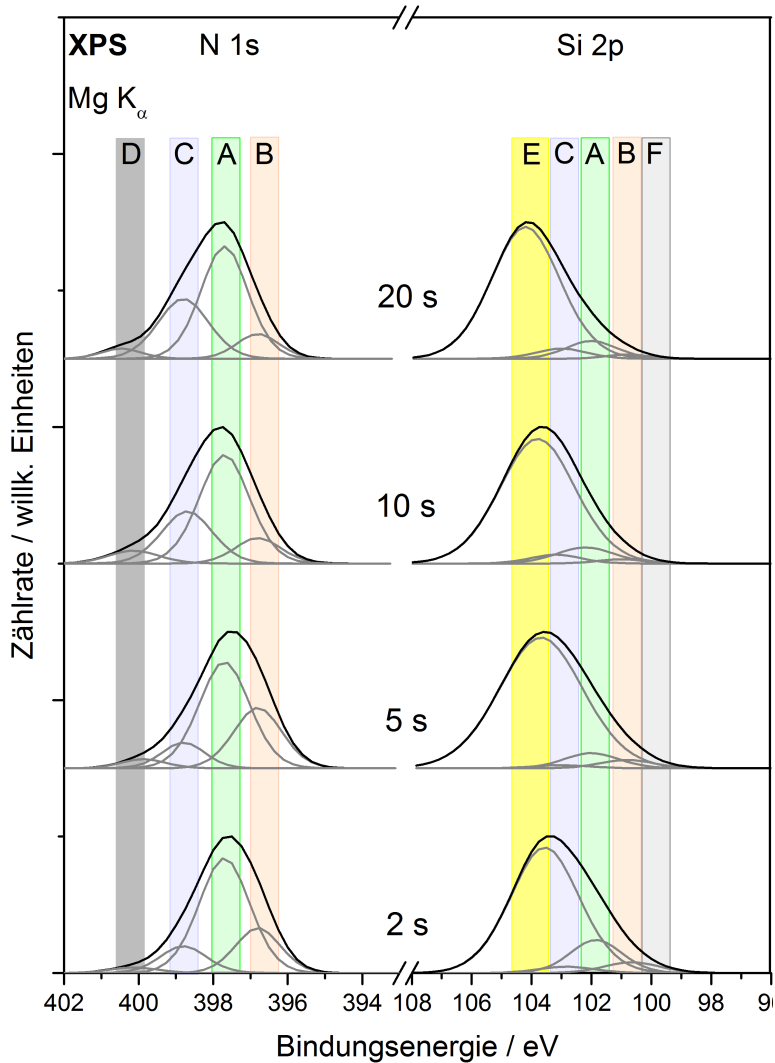


Abbildung 8.17: XPS-Detailspektren des N 1s- und Si 2p- Orbitals der oxidierten Beschichtung in Abhängigkeit von der Sauerstoffplasma Behandlungsdauer; angepasste Komponenten sind mit A-E abgekürzt, A: Si⁴⁺-N, B: Si²⁺-N, C: Si_xN_yO_z, D: Si:N:H, E: Si⁴⁺-O, F: Si⁰.

lagen, welche mittels XPS detektiert werden können, gehen prozentual am geringsten in das Gesamtsignal eines Orbitals ein [163]. Dies hat Tourgaard et al. ausführlich be-

schrieben [163]. Dabei ergeben sich gleiche Orbital-Intensitäten bei unterschiedlichen Anteilen des Atoms durch die Lage im Messbereich. XPS besitzt eine Informationstiefe von ca. 10 nm. Befindet sich ein großer Anteil der gesuchten Spezies in den obersten Atomlagen, führen bereits geringe Anteile zu hohen Zählraten. Bei einer Lage deutlich tiefer in dem Bereich der Informationstiefe, ruft die selbe Menge an Atomen eine geringere Zählrate hervor. In Abbildung 8.16 sind die Messbereiche dargestellt, welche zur nahezu gleichen Zählrate eines Orbitals im XPS-Übersichtsspektrum führen können. Ebenfalls ist eine Zunahme der Oxinitridschicht mit steigender Behandlungsdauer zu beobachten. Dies resultiert aus dem Diffusionsprozess des Sauerstoffs, der mit steigender Behandlungszeit tiefer in die Schicht vordringen kann.

8.3 Einfluss der Sauerstoffquelle der plasmaunterstützten Oxidation

Die in dem ersten Schritt der Beschichtungsmethodik abgeschiedene Siliciumnitrid-Schicht ist hoch reaktiv gegenüber Sauerstoff. So kann es bereits bei geringen Mengen zur Oxidation und damit Bildung von Siliciumoxiden kommen. In diesem Kapitel wird der Einfluss der verschiedenen Sauerstoffquellen betrachtet. Zum einen wird der Effekt des sauerstoffhaltigen Plasmas untersucht, wobei Luft und reines O_2 verwendet werden. Zum anderen wird die Oxidation an atmosphärischer Luft ohne Zündung eines Plasmas dargestellt. Weiterhin ist der Einfluss des Sauerstoffs von der Substratoberfläche zu klären.

Für eine gute Vergleichbarkeit wird der gleiche Partialdruck an Sauerstoff für die Oxidation verwendet. Bei Luftsauerstoff werden 1000 mbar für die Oxidation genutzt. Im O_2 -Plasma ein Druck von 200 mbar verwendet. Für alle Plasmen wurde eine Wiederholungsrate von 5 kHz und eine Amplitude von 11,4 kV verwendet. Die zuvor abgeschiedene Siliciumnitridschicht wurde identisch abgeschieden.

8.3.1 Mikroskopische Betrachtungen

In den mikroskopischen Betrachtungen werden die Einflüsse der unterschiedlichen sauerstoffhaltigen Plasmen auf die Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Der Sauerstoff der Substratoberfläche hat auf die Oberflächenmorphologie keinen Einfluss.

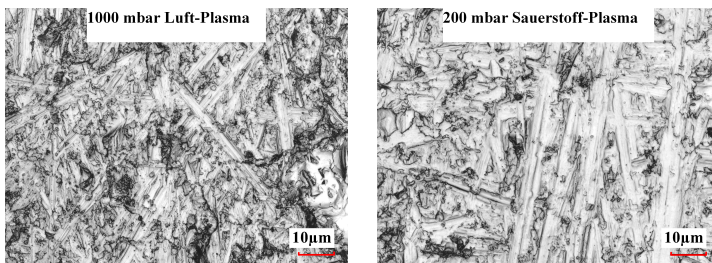


Abbildung 8.18: CLSM-Aufnahmen der resultierenden Oxidschichten nach Oxidation mit unterschiedlichen Sauerstoffplasma-Behandlungen der Primerschicht abgeschieden auf Ti/TiO₂

In Abbildung 8.18 sind die CLSM-Aufnahmen der oxidierten Beschichtungen aus O_2 - und Luft-Plasma auf Titan in 1500-facher Auflösung dargestellt. Wie schon bei den vorherigen Messungen sind weiterhin die Polierriefen zu erkennen. Die Beschichtung ist als unebene glasartige Schicht auszumachen. Sie unterscheiden sich in ihrer Oberflächenrauheit, welche in den Bildern zu erkennen ist. Es ergibt sich für R_q 1,3 μm bei der Luftplasmabehandlung und 0,5 μm für die O_2 -Plasmabehandlung. Demnach

erreicht eine Oxidation mit reinem Sauerstoff eine glattere Oberfläche. Eine Darstellung der Höhendifferenzen ist in Abbildung 9.5 im Anhang einzusehen. Diese zeigt bei beiden Beschichtungen kleine Vertiefungen bzw. Löcher. Diese entstehen bereits bei der Abscheidung der Primerschicht, worauf die unterschiedliche Oxidation keinen Einfluss hat. Die AFM-Aufnahmen unterstützen die zuvor gewonnenen Erkenntnisse und sind mit den zugehörigen 3D-Ansichten in Abbildung 8.19 dargestellt. Die luftplasma-behandelte Oberfläche zeigt eine Vielzahl von kleinen Partikeln. Eine Behandlung mit reinem Sauerstoff zeigt eine glattere Oberfläche mit kleineren Partikeln. Die Rauheitsanalyse bestätigt diese Beobachtung. Für die Luftplasma-Behandlung ergibt sich im quadratischen Mittel ein Wert von $S_q = 412$ nm. Für die Plasmabehandlung mit reinem Sauerstoff ergibt sich für S_q ein kleinerer Wert von 287 nm.

Durch die Behandlung der Siliciumnitridschicht im sauerstoffhaltigen Plasma kommt es nicht zur Schichtabscheidung, sondern zur Oxidation. Damit kann eine zusätzliche

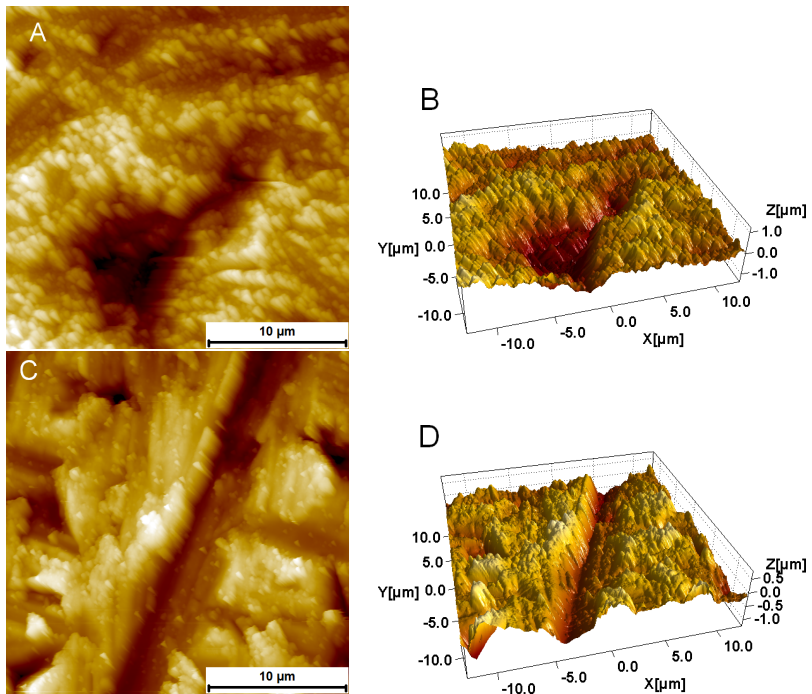


Abbildung 8.19: AFM-Aufnahmen mit jeweiliger 3D-Darstellung der resultierenden Oxidschichten mit unterschiedlichen Sauerstoffplasma-Behandlungen der Primerschicht, abgeschiedenen auf Ti/TiO₂; A,B: 1000 mbar Luftplasma, C,D: 200 mbar O₂-Plasma.

Abscheidung von Partikeln, wie sie im SiH_4/N_2 -Plasma gebildet werden, ausgeschlossen werden. Bei diesem Prozess sind die reinigenden und ätzenden Effekte eines Plasmas maßgebend [43, 137]. Beim Ätzeffekt kommt es zu einem Abtrag von Atomen aus der obersten Atomlage. Die Oberfläche wird glatter [108], da die Atome abgetragen werden, welche am weitesten aus der Oberfläche herausragen. Im Luftplasma befinden sich neben dem Sauerstoff andere Spezies, welche ebenso einen Einfluss auf diese Effekte haben können. Takamatsu et al. beschreiben die verschiedenen reaktiven Spezies, welche in unterschiedlichen Plasmen gebildet werden [157]. Durch die weiteren Verbindungen im Luftplasma kommt es auch zu Reaktionen von reaktiven Teilchen untereinander. Dadurch sind weniger reaktive Spezies im Plasma vorhanden, welche einen Ätzeffekt auf die Oberfläche ausüben können. Weitere Bestandteile der Luft wie Argon tragen nicht zum Ätzprozess bei. Im reinem Sauerstoff sind demnach mehr reaktive Teilchen bei gleichen Partialdruck vorhanden, die den Ätzeffekt erhöhen können.

Bei der Betrachtung der Oxidation an atmosphärischer Luft, ohne die Zündung eines Plasmas, konnten keine Einflüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit ausgemacht werden. Hierbei kommt es nicht zu einer Ätzung der Oberfläche, wie es im Plasma der Fall ist. Jedoch kann der Einfluss auf die Beschichtung nicht vollständig ausgeschlossen werden, da eine Betrachtung der Oberfläche der Primerbeschichtung ohne sauerstoffhaltige Atmosphäre während dieser Messungen nicht möglich war.

8.3.2 Spektroskopische Betrachtungen

Die spektroskopischen Betrachtungen sind unterteilt in die Betrachtung der sauerstoffhaltigen Plasmen mit unterschiedlichen Sauerstoffquellen und die Reaktion an atmosphärischer Luft ohne die Einwirkung des Plasmas. Dabei soll untersucht werden welches sauerstoffhaltige Plasma, Luft oder reiner Sauerstoff, eine höhere Effektivität auf die Oxidation der Siliciumnitridschicht zeigt. Schlussendlich wird aufgezeigt, ob Plasma effektiver ist als eine Umsetzung an Luft.

Sauerstoffhaltige Plasmen

Zur spektroskopischen Analyse der sauerstoffhaltigen Plasmen werden zum einen Luftplasma mit 1000 mbar und zum anderen O_2 -Plasma mit 200 mbar verwendet. Damit ergeben sich ungefähr die gleichen Partialdrücke an Sauerstoff, da dieser einen Anteil von ca. 21% in Luft besitzt [55]. Die Effektivität der Oxidation durch das jeweilige Plasma kann durch die Betrachtung der Anteile des N 1s- und O 1s-Orbitals in der Siliciumnitrid und -oxid Schicht dargestellt werden. In Tabelle 8.7 sind die Anteile des N 1s-Orbitals in der jeweiligen Schicht und deren Änderung durch die Oxidation zusammengefasst. Die Unterschiede der Anteile der zuvor abgeschiedenen Primerschicht haben keine Auswirkungen auf die Betrachtung der Effektivitäten der Oxidation. Diese wurden bei beiden verwendeten Gasen identisch durchgeführt. Der Anteil des Stickstoffs in der Oxidschicht ist nach beiden Oxidationen im Plasma annähernd ähnlich.

Jedoch ist die Differenz zum Anteil in der Primerschicht unterschiedlich. Es ergibt sich eine Änderung des Stickstoffanteils im Luftplasma von -61%, im Sauerstoffplasma von -87%.

Tabelle 8.7: Anteile des N 1s-Orbitals in der Siliciumnitrid- und Siliciumoxidschicht mit unterschiedlichen sauerstoffhaltigen Plasmen

	Luftsauerstoff 1000 mbar, 5 Sekunden	O ₂ 4.5, 99,995 % 200 mbar, 5 Sekunden
Anteil N 1s Primerschicht [At%]	33	78
Anteil N 1s Oxidschicht [At%]	13	10
Differenz	20	68
Änderung [%]	-61	-87

In der Tabelle 8.8 ist die Änderung des O 1s-Orbitals bei unterschiedlichen Sauerstoffplasmen zusammengefasst. Auch hier zeigt sich über die prozentuale Änderung, dass im Sauerstoffplasma mit +89% mehr Sauerstoff in der resultierenden Oxidschicht vorhanden ist, als bei der Verwendung von Luftplasma. Dort beträgt die Änderung +81%. Der Unterschied ist hierbei jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der Differenz des Stickstoffanteils.

Tabelle 8.8: Anteile des O 1s-Orbitals in der Siliciumnitrid- und Siliciumoxidschicht mit unterschiedlichen sauerstoffhaltigen Plasmen

	Luftsauerstoff 1000 mbar, 5 Sekunden	O ₂ 4.5, 99,995 % 200 mbar, 5 Sekunden
Anteil O 1s Primerschicht [At%]	9	6
Anteil O 1s Oxidschicht [At%]	48	55
Differenz	39	49
Änderung [%]	+81	+89

Die Änderungen durch die Oxidation fallen im N 1s- zum O 1s-Orbital unterschiedlich aus. Grund dafür ist der Reaktionsmechanismus. Dieser verläuft diffusionskontrolliert, wobei Sauerstoffatome Stickstoffatome substituieren. Dafür diffundiert O in die Beschichtung hinein und N verlässt diese ebenso durch Diffusion. Hierbei kann es zu einem vermehrten Einbau von Sauerstoff kommen und damit zur Bildung von SiO. Zum anderen zeigen vorherige Untersuchungen zur Druckabhängigkeit, dass Stickstoffreste in der Beschichtung zurückbleiben, entweder als Oxinitride zwischen dem gebildeten Siliciumoxid und dem Siliciumnitrid oder eingelagert in der Oxid-Schicht. Daraus resultiert eine geringere Änderung durch die Oxidation im Stickstoffanteil im Vergleich zum

starken Anstieg der Sauerstoffintensität. Zusätzlich zeigt die Behandlung von Luftsauerstoff und reinem Sauerstoff im O 1s-Orbital keinen Unterschied, im N 1s-Orbital zeigt sich jedoch ein Einfluss. Die Abnahme der Stickstoffintensität fällt bei der Verwendung von Luftsauerstoff deutlich geringer aus. Dies ist eine Folge des Stickstoffgehalts der verwendeten Luft. Diffusionsprozesse sind maßgeblich abhängig von Konzentrationsgradienten. Dieser ist bei der Verwendung von reinem Sauerstoff deutlich höher als bei Luft, womit die Diffusion in O₂ begünstigt wird.

Die XPS-Detailspektren geben Aufschluss über den Anteil an SiO₂. Im Abbildung 8.20 sind die Si 2p-Orbitale der oxidierten Schichten mittels Luftplasma und O₂-Plasma dargestellt. Die Anteile der Stickstoffkomponenten untereinander werden nicht betrachtet, da die Siliciumnitridschichten unterschiedlich abgeschieden wurden. Dadurch kommt es zu unterschiedlichen Zusammensetzungen der Nitridkomponenten. Es ergibt sich, dass im Luftplasma 64 ± 3 At% des Peaks der Si⁴⁺-O-Verbindung zugeordnet werden können. Im reinen Sauerstoffplasma ist der Anteil größer und liegt bei 88 ± 3 At%. Somit kommt es bei der Verwendung von reinem O₂-Plasma vermehrt zur Bildung von stöchiometrischen SiO₂.

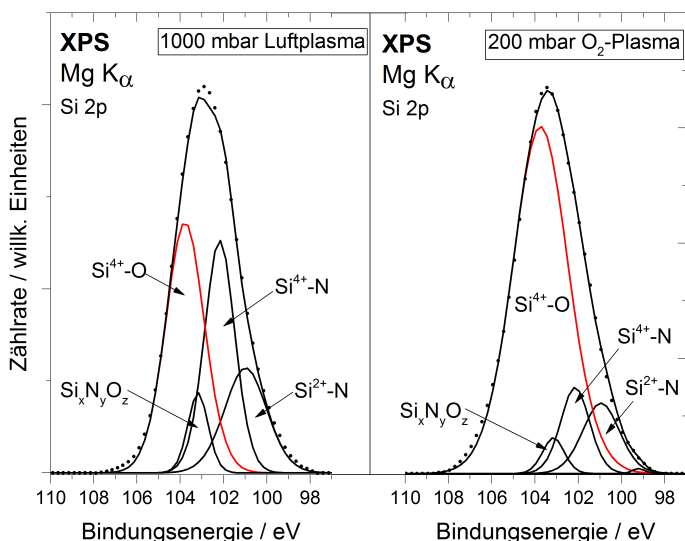


Abbildung 8.20: XPS-Detailspektren des Si 2p der oxidierten Schichten mit Luftplasma und Sauerstoffplasma

Takamatsu et al. haben die Bildung von reaktiven Spezies und Reaktionen in Plasmen mit verschiedenen Gasen betrachtet [157]. Im Luftplasma kann es zu Reaktionen des dissoziierten Sauerstoffs mit Stickstoff zu NO-Verbindungen kommen, welche eine geringere Reaktivität aufweisen. Zusätzlich werden weniger OH-Radikale im Luftplasma

gebildet als im reinem O_2 -Plasma. Demnach ist bei der Verwendung von Luft-Plasma weniger dissoziierter Sauerstoff für die Oxidation der Beschichtung vorhanden als im reinen O_2 -Plasma. Die Veränderung des N 1s-Anteils durch die Oxidation zeigt, dass mehr Sauerstoff mit der bestehenden Beschichtung reagiert und damit ein größerer Anteil vorhanden ist. Ein tieferes Eindringen in die Beschichtung ist dabei nicht möglich, da dieser Prozess von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig ist. Durch die Betrachtung der XPS-Detailspektren der Si 2p-Orbitale wird deutlich, dass es bei einem geringen Angebot von reaktivem Sauerstoff im Luftplasma es zunächst zu einer gleichmäßigen Verteilung von Sauerstoff in den oberen Atomlagen kommt. Es bildet sich bei diesem Sauerstoffangebot ein kleiner Anteil an SiO_2 . Bei einem höheren Angebot wie es im O_2 -Plasma der Fall ist, bildet sich vermehrt stöchiometrisches SiO_2 . Im Folgenden wird die Oxidation der Siliciumnitridschicht an atmosphärischer Luft betrachtet.

Oxidation der Siliciumnitridschicht an atmosphärischer Luft

Nach den Betrachtungen der Oxidation im sauerstoffhaltigen Plasma wird nun der Einfluss von Luft ohne die Zündung eines Plasmas auf die Schichtzusammensetzung untersucht. In Kapitel 2.3 wurde beschrieben, dass eine Oxidation an Luft ohne Plasma aufgrund der freien Gibbs Enthalpie möglich ist. Diese ist bei SiO_2 geringer als die des Si_3N_4 , was eine Begünstigung der Oxidbildung zur Folge hat. Zusätzlich wurde zum einen die Möglichkeit des Temperns [28] und zum andern die Zeitabhängigkeit der Oxidation ohne weitere Energiezufuhr beschrieben [104].

In Tabelle 8.9 sind die Sauerstoff- und Stickstoffanteile nach Behandlung der Siliciumnitridschicht mit sauerstoffhaltigen Plasma und atmosphärischer Luft gezeigt. Dabei werden Druck und Zeit variiert. Die weiteren Einstellungen des Plasmas betragen für die Wiederholungsrate 5 kHz und 11,4 kV für die Spannung. Bei der Verwendung von Luftplasma bei allen Einstellung des Druckes und der Behandlungszeit ist ein Sauerstoffanteil von um die 50 At% auszumachen. Der Anteil von Stickstoff ist dementsprechend gering bei 5 - 9 At%.

Tabelle 8.9: Sauerstoff- und Stickstoffanteile der oxidierten Beschichtung in Abhängigkeit von der Oxidation im Plasma und an Luft

Oxidationsquelle	Parameter	Anteil O [At%]	Anteil N [At%]
Luft-plasma	200 mbar, 1 s	46	9
	200 mbar, 6 s	51	6
	500 mbar, 1 s	52	5
	1000 mbar, 1 s	51	5
Luft	200 mbar, 10 s	2	28
	200 mbar, 70 s	4	28
	200 mbar, 130 s	5	25
	200 mbar, 460 s	11	25

Wird die abgeschiedene Siliciumnitridbeschichtung lediglich atmosphärischer Luft ausgesetzt ist der Anteil an Sauerstoff in der Beschichtung deutlich geringer und der Stickstoffanteil damit entsprechend höher. Mit einer Erhöhung der Behandlungszeit werden nach 460 Sekunden 11 At% an Sauerstoff und 25 At% Stickstoff erreicht. Diese Werte, an denen die Effektivität der Oxidation der Beschichtung ausgemacht werden kann, sind bereits bei 1 Sekunde im Luftplasma deutlich überschritten. Jedoch ist in Tabelle 8.9 ebenfalls zu erkennen, dass der Sauerstoffanteil in der Beschichtung ohne Zündung eines Plasmas langsam stetig ansteigt mit einer Rate von 1,4 At%/Minute. Demnach ist die Oxidation ohne eine Dissoziation der Moleküle im Plasma geringfügig möglich.

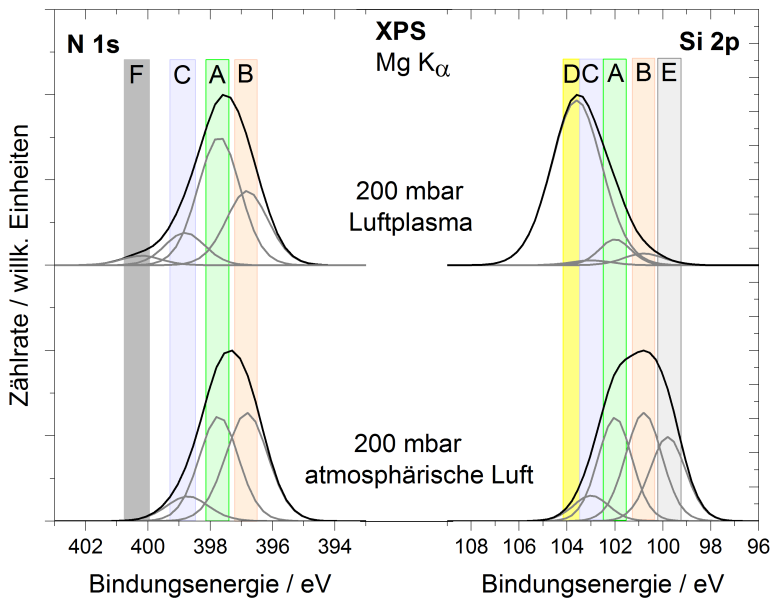


Abbildung 8.21: XPS-Detaillspektren der N 1s- und Si 2p-Detaillspektren der oxidierten Beschichtung in Abhängigkeit von der Oxidation Luftplasma und in atmosphärischer Luft; angepasste Komponenten sind mit A-F abgekürzt:
A: Si⁴⁺-N, B: Si²⁺-N, C: Si_xN_yO_z, D: Si⁴⁺-O, E: Si⁰, F: Si₃N₄

Eine genauere Betrachtung der Bindungsverhältnisse liefern die XPS-Detaillspektren der N 1s- und Si 2p-Orbitale für die verschiedenen Umgebungen. Diese sind in Abbildung 8.21 dargestellt. Die Spektren sind jeweils normiert und damit nicht in ihren Intensitäten vergleichbar. Es sind nur die Anteile der angepassten Komponenten innerhalb eines Spektrums von Interesse. Diese sind mit A-F abgekürzt. Dabei treten die bereits diskutierten Bindungen Si⁴⁺-N (A), Si²⁺-N (B), die Oxinitride zusammenge-

fasst als $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ (C) und $\text{Si}^{4+}\text{-O}$ (C) auf. Das Auftreten der Verbindungen E (Si^0) und F (Si:N:H) wurden bereits in Kapitel 6.2.1 diskutiert. Es ist zu erkennen, dass die Spektren sich besonders im Si 2p unterscheiden. In diesem Orbital kommt der Anteil des Sauerstoffs in der Beschichtung zum Tragen. Bei der Behandlung im Luftplasma können 85 At% der Komponente des $\text{Si}^{4+}\text{-O}$ zugeordnet werden. Ohne Plasma kann kein Anteil dem $\text{Si}^{4+}\text{-O}$ angepasst werden. Die 11 At% Sauerstoff aus dem Übersichtsspektrum stammen aus Oxinitridverbindungen.

Diese Betrachtungen zeigen, dass eine Reaktion an atmosphärischer Luft ohne das Zünden eines Plasmas möglich ist. Dies bestätigt die Ausführungen von Liao et al. [104], welche die Oxidation einer Siliciumnitridschicht bei Raumtemperatur mittels Infrarotspektroskopie betrachteten und eine vollständige Oxidation nach 1,25 Tagen vermuten. Dieser Wert ist bezogen auf deren Dicke der Schicht und variiert mit gegebener Schichtdicke. Diese Reaktion ist die Folge der freien Gibbs Enthalpie, welche für die Oxidation der Siliciumnitridschicht geringer ist und damit bevorzugt (vgl. Kapitel 2.3.2). Bei der Verwendung von Plasma werden die vorhandenen Moleküle dissoziiert und in angeregte Zustände versetzt. Diese Teilchen besitzen eine höhere Reaktivität gegenüber den Molekülen, was die Reaktionsgeschwindigkeit durch die abgesenkte Aktivierungsenergie der Reaktion erhöht.

Im Zuge dieser Arbeit wurde Titan mit einer natürlichen Oxidschicht unter anderem als Substrat verwendet. Im Folgenden wird der Einfluss des Substratsauerstoffs auf die Oxidation der Nitridschicht betrachtet.

Einflüsse geringer Mengen an Sauerstoff auf die Siliciumnitridschicht

Zuvor wurde gezeigt, dass für eine Oxidation der Siliciumnitridschicht kein Plasma nötig ist. Dieses erhöht die Geschwindigkeit der Oxidation jedoch erheblich. Mittels valenzspektroskopischen Messungen ist es möglich Reaktionen der obersten Atomlage abzubilden. Dies ist hilfreich, um den Prozess der Oxidation in atmosphärischer Luft beschreiben zu können, da hier bei atmosphärischen Bedingungen der Anteil an Sauerstoff knapp bei 21 Vol% beträgt. Ebenso ist es möglich den Einfluss des sauerstoffhaltigen Substrates Ti/TiO₂ gezielter zu betrachten. In Abbildung 8.22 sind die MIES und UPS Spektren zur Reaktion an atmosphärischer Luft dargestellt. Die Betrachtungen erfolgten auf HOPG, um einen weiteren Einfluss des Sauerstoffs aus einer anderen Quelle ausschließen zu können. Die Siliciumnitridschicht wurde mit 200 mbar SiH₄/N₂-Plasma über 1 Sekunden mit 5 kHz und 11,4 kV abgeschiedenen. Diese Abscheidung wurde zwei weitere Male wiederholt. Die Behandlung an Luft erfolgte bei 200 mbar für 120 Sekunden. Nach erneuter Lagerung im Vakuum wurde die Probe nochmals 200 mbar atmosphärischer Luft für 240 Sekunden ausgesetzt.

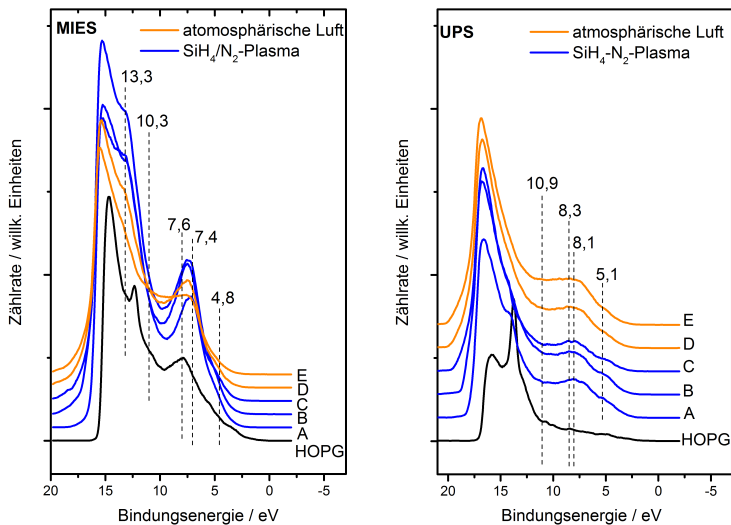


Abbildung 8.22: MIES und UPS Spektren zum Einfluss atmosphärischer Luft ohne Plasma auf die Zusammensetzung der Beschichtung auf HOPG; die Siliciumnitridschicht ist in den Spektren A - C dargestellt; E zeigt die Behandlung an atmosphärischer Luft mit 200 mbar über 120 Sekunden; F: 200 mbar für 240 Sekunden.

In Kapitel 6.3 wurden die MIES- und UPS-Spektren der Siliciumnitridschicht und der im Luftplasma resultierenden Siliciumoxidschicht bereits beschrieben und diskutiert. Bei den Spektren A - C handelt es sich um die Signale der Siliciumnitridschichten. Durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft ist eine Veränderung im MIES-Spektrum zur Siliciumnitrid-Schicht auszumachen. Die Strukturen bei 4,8 eV, 7,5 eV und 13,3 eV verlieren an Intensität. Hierbei handelt es sich um das nichtbindende N 2p-Orbital und die N 2p-Orbitale, welche zum einen an das Si 2p-Orbital und zum anderen an das Si 3p-Orbital binden. Diese Strukturen verlieren ebenso bei einer Oxidation im Luftplasma an Intensität, wie bereits zuvor in Kapitel 6.3 beschrieben. Der direkte Vergleich von einer Oxidation an Luft und im atmosphärischen Luftplasma ist in Abbildung 8.23 dargestellt. Hierbei fällt auf, dass der Bereich unterhalb von 10 eV beim Luftplasma deutlich steiler abfällt. Zusätzlich ist das Orbital des O 2p-Si 2p bei 10,3 eV zu erkennen [182]. Diese Struktur ist bei der Oxidation an Luft zu auszumachen.

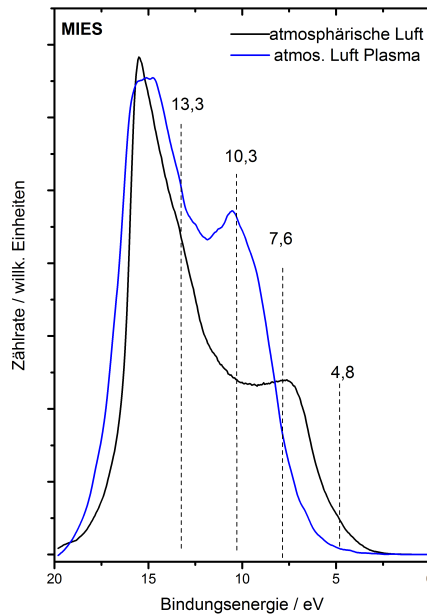


Abbildung 8.23: MIES-Spektren der Siliciumoxidbeschichtung, oxidiert an Luftplasma und atmosphärischer Luft

Demnach ist eine Oxidation an atmosphärischer Luft im MIES- und UPS-Spektrum auszumachen, da es zur Intensitätsabnahme der Orbitale des Stickstoffs kommt. Der Anteil des O 2p ist jedoch gering und wird nur teilweise bei 7,4 eV sichtbar. Es kann daraus gefolgert werden, dass es nur gering zur Oxidation der Siliciumnitridschicht kommt.

8.3 Einfluss der Sauerstoffquelle der plasmaunterstützten Oxidation

Die Einflüsse des Sauerstoffs von der Substratoberfläche des Ti/TiO₂ werden in Abbildung 8.24 dargestellt. Dabei wird die Beschichtung auf 550 °C schrittweise geheizt. Die Siliciumnitridbeschichtung wurde mit 200 mbar SiH₄/N₂-Plasma über 1 Sekunden abgeschieden. Diese Parameter gewährleisten eine möglichst dünne Beschichtung. Dies ist von Vorteil, da in den Spektren nur die oberste Atomlage abgebildet wird. Der Sauerstoff des Substrates muss demnach durch die komplette Beschichtung gelangen, damit dessen Einfluss im Spektrum sichtbar werden kann. Für diese Einstellungen ergibt sich eine Schichtdicke von 3,5 nm. Sowohl im MIES- als auch im UPS-Spektrum lässt sich eine Abflachung der Strukturen und damit eine Änderung der Beschichtung durch den Heizprozess erkennen. Mit steigender Temperatur lassen sich etwaige Strukturen nicht mehr ausmachen, was auf eine Verbreiterung der Signale hindeutet. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei 10,3 eV und 7,4 eV Anteile des O 2p vorhanden sind.

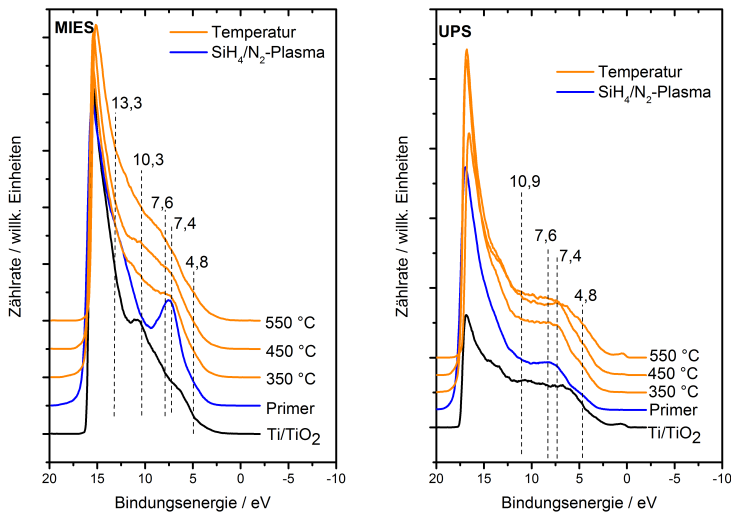


Abbildung 8.24: MIES/UPS Spektren zum Einfluss des Substratsauerstoffs dargestellt durch einen Heizvorgang der Siliciumnitridschicht auf Ti/TiO₂-Substrat.

Damit kommt es durch den Heizprozess wahrscheinlich zu einer Diffusion des Substratsauerstoffs durch die Siliciumnitridschicht hindurch, sodass dieser in der obersten Atomlage im MIES- und UPS-Spektrum sichtbar wird. Dieser Effekt ist jedoch vernachlässigbar gering einzuschätzen.

8.4 Entladungscharakteristik

Bisher wurden der Druck, die Zeit und die Sauerstoffquellen und deren Einfluss auf die Schichtabscheidung und Oxidation der Siliciumnitridbeschichtung betrachtet. Nun wird der Einfluss der Einstellung des Plasmas hinsichtlich Spannung und Wiederholungsrate untersucht. In der Tabelle sind die variierten Parameter zusammen getragen. Die Wiederholungsrate wurde innerhalb von 5 kHz bis 20 kHz variiert, die Spannung im Bereich von 5 kV bis 18,3 kV.

Tabelle 8.10: Versuchsparameter der Entladungscharakteristik für das SiH_4/N_2 - und O_2 -Plasma

Spannung [kV]	Wiederholungsrate [kHz]
11,4	5
11,4	10
11,4	15
11,4	20
5,0	5
11,4	5
15,0	5
18,3	5

Die ungeraden Werte der Spannung ergeben sich aus der Einstellungsmöglichkeit dieser an der Spannungsquelle, welche in Skalenanteilen erfolgte. Zur Abscheidung der Siliciumnitridschicht wurden 200 mbar des SiH_4/N_2 -Gasgemisches im Plasma verwendet. Die Oxidation erfolgte ebenso bei 200 mbar reinem Sauerstoffplasma für 2 Sekunden.

8.4.1 Mikroskopische Betrachtungen

Bei der Betrachtung der Oberflächenbeschaffenheit mittels CLSM zeigt sich größtenteils kein Unterschied zu den zuvor gezeigten Aufnahmen. Die Oberfläche ist glasartig und uneben. Das Substrat ist nicht zu erkennen. Lediglich bei der geringsten verwendeten Spannung von 5 kV zeigt sich ein Unterschied. Die CLSM-Aufnahme ist in Abbildung 8.25 dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Beschichtung nicht zusammenhängend ist und Löcher ausweist. An den markierten Stellen ist die Substratoberfläche freigelegt. Demnach kommt es zwar auch bei einer geringen Spannung zur Partikelbildung im *Dusty Plasma*, jedoch zu einer geringeren Anzahl als bei höheren Spannungen, sodass nicht genügend zur Verfügung stehen um die Oberfläche vollständig zu bedecken. Für die Oxidation der Beschichtung im zweiten Prozessschritt, hat dies keine Auswirkungen. Das Titansubstrat besitzt als oberste Atomlage TiO_2 , welches als natürliche Oxidschicht gebildet wird. Eine Behandlung mit sauerstoffhaltigem Plasma hat dar-

auf keine Auswirkungen, da es sich bereits um die stabilste oxidierte Form des Titans handelt.

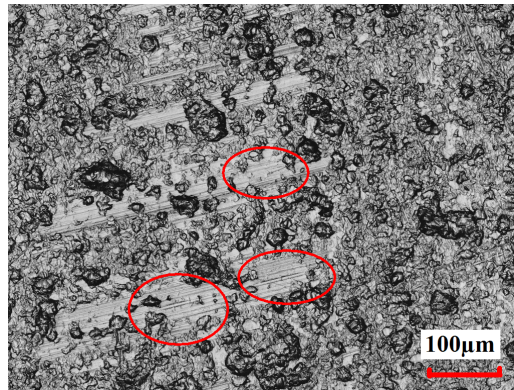


Abbildung 8.25: CLSM-Aufnahme bei geringer Spannung von 5 kV und einer Wiederholungsrate von 5 kHz.

In Abbildung 8.26 sind die AFM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Spannungen dargestellt. Es fallen deutlich die größeren Partikel bei 11,45 kV und 15 kV auf, was in einer Rauheit von ca. 300 nm resultiert. Bei 5 kV und 18,3 kV erscheint die Oberfläche relativ glatt. S_q liegt bei geringen Spannungen (5 kV) bei 150 nm. Bei hohen Spannungen (18,3 kV) wird eine Rauheit von 200 nm erreicht. Es ist davon auszugehen, dass es im mittleren Spannungsbereich vermehrt zur Abscheidung größerer Partikel kommt. Bei einer hohen Spannung überwiegt schlussendlich der Ätzeffekt des Sauerstoffplasmas, was zu einer Glättung der Oberfläche führt. Bei 5 kV kommt es nur geringfügig zur Partikelabscheidung.

In Abbildung 8.27 sind die AFM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Wiederholungsraten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Rauheit der Oberfläche mit steigender Wiederholungsrate minimal erhöht. Dies kann eine Folge von kleinen abgeschiedenen Partikeln sein, welche sich bei der Zündung des silanhaltigen Plasmas bilden. Die Polierriefen sind bei geringen Wiederholungsraten kaum zu erkennen. Ab einer Rate von 15 kHz werden sie deutlich sichtbar. Die quadratische mittlere Rauheit S_q liegt bei ca. 150 nm unabhängig von der Wiederholungsrate. Demnach ist keine Abhängigkeit der Oberflächenbeschaffenheit auszumachen. Infolge dessen wird auch keine Abhängigkeit zur Partikelbildung und dem Ätzeffekt vermutet.

Die Partikelbildung im silanhaltigen Plasma ist abhängig von der angelegten Spannung und weniger von der Wiederholungsrate. Ebenso kann ein Anstieg des Ätzeffekts mit der Spannung vermutet werden, welcher der rauen Oberflächenbeschaffenheit entgegen wirkt. Im Weiteren werden die Schichten spektroskopisch betrachtet.

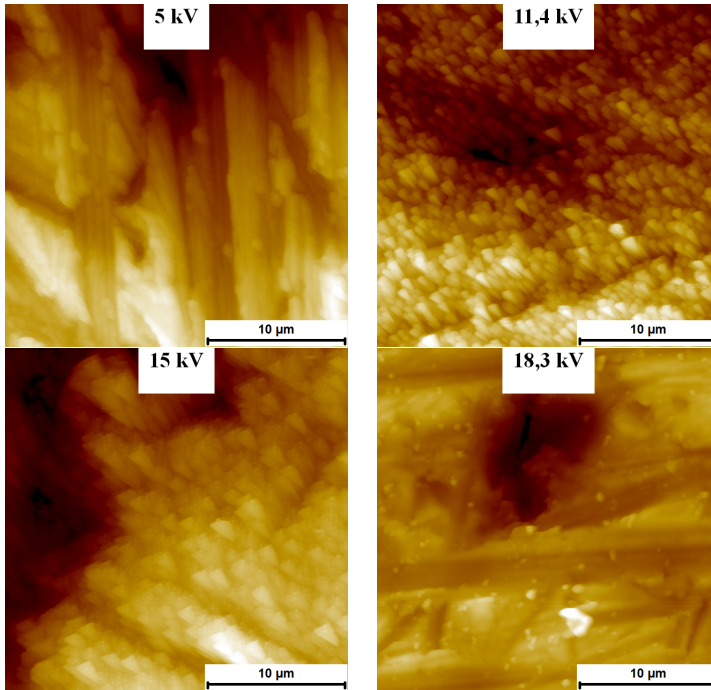


Abbildung 8.26: AFM-Aufnahmen der resultierenden Oberflächen in Abhängigkeit von der Spannung bei gleichbleibender Wiederholungsrate von 5 kHz

8.4.2 Spektroskopische Betrachtungen

Die Zusammensetzung der Beschichtung in Abhängigkeit von der Entladungscharakteristik wird mittels XPS untersucht. Es wird sowohl der Einfluss auf die Abscheidung der Siliciumnitridschicht als auch auf den Oxidationsprozess betrachtet.

Siliciumnitrid-Beschichtung

Zunächst werden die Einflüsse der Spannung zur Schichtabscheidung des Siliciumnitrides untersucht. Aus den XPS-Übersichtsspektren lassen sich Informationen über die Schichtzusammensetzung und deren Schichtdicke gewinnen. In Abbildung 8.28 sind die Anteile des Stickstoffs und Siliciums in der Siliciumnitridschicht in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt. Ebenso ist der Verlauf des Si/N-Verhältnisses aufgetragen.

Bei einer niedrigen Spannung ist zu erkennen, dass deutlich mehr Silicium als Stickstoff in der Beschichtung vorhanden ist. Das Verhältnis liegt bei 2,8. Mit steigender Spannung nimmt der Anteil an N zu, der für Si sinkt dementsprechend. Bei 18,3 kV lie-

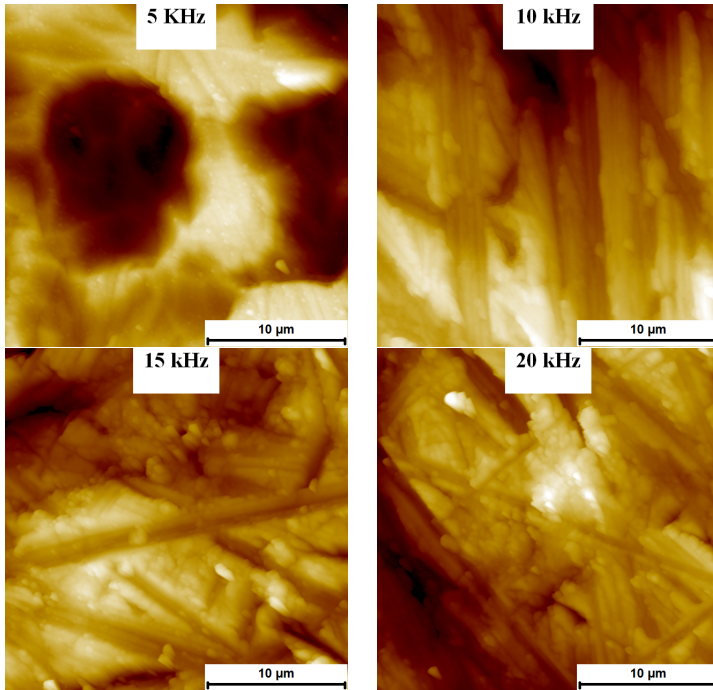


Abbildung 8.27: AFM-Aufnahmen der resultierenden Oberflächen in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate bei gleichbleibender Spannung von 11,4 kV

gen beide Elemente zu gleichen Anteilen vor, woraus sich das Verhältnis von 1:1 ergibt. Reines Si_3N_4 weist eines von 0,75 auf.

Aus dem Verhältnis der Intensitäten des Ti 2p-Orbitals ergibt sich die Schichtdicke nach Gleichung 3.10. Diese ist zusammen mit der Abscheiderate in Abbildung 8.29 dargestellt. Die Werte geben Aufschluss über die Effektivität der Schichtabscheidung in Abhängigkeit von der gewählten Spannung. Es zeigt sich, dass bei einer Spannung von 5 kV die höchste Schichtdicke und damit auch die höchste Abscheiderate mit 3,8 nm/s erreicht wird. Mit steigender Spannung wird eine Schicht geringerer Dicke abgeschieden. Die mikroskopischen Betrachtungen zeigen bei diesen Einstellungen eine Beschichtung mit Löchern (vgl. Kapitel 8.4.1). Es bilden sich Anhäufungen der Partikel des *Dusty Plasmas*, wodurch andere Bereiche des Substrates unbeschichtet bleiben. Dieser Effekt ist im Gegensatz dazu bei höheren Spannungen weniger ausgeprägt und es kommt zu einer flächendeckenden Beschichtung höherer Schichtdicke. Daraus lässt sich vermuten, dass die Spannung einen Einfluss auf die Partikelbildung im *Dusty Plasma* hat. Bei höheren Spannungen wird eine Koagulation der Partikel begünstigt, was direkten Ein-

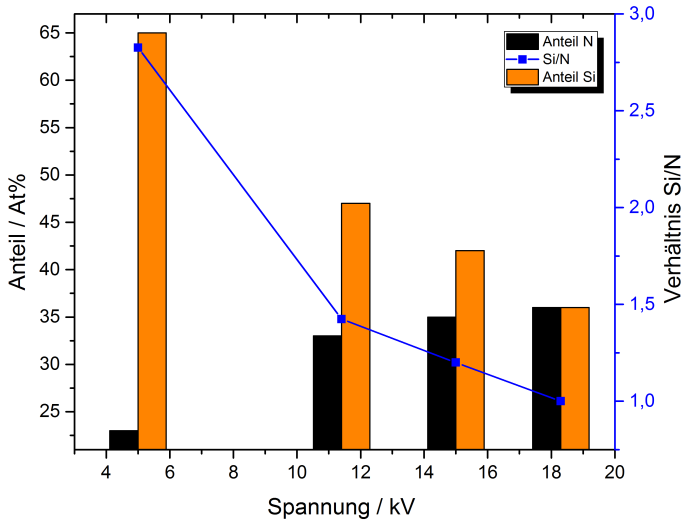


Abbildung 8.28: Anteile des N und Si und Si/N-Verhältnisses in Abhängigkeit von der Spannung

fluss auf die Schichtdicke hat. Die löchrige Beschichtung mit großen Partikeln hat eine erhöhte Intensität des Substratsignals zur Folge wodurch die Beschichtung als dünner gemessen wird.

Die XPS-Detailspektren des N 1s-Orbitals geben Aufschluss über die jeweilige Zusammensetzung der Beschichtung. Diese sind in Abbildung 8.30 in Abhängigkeit von der Spannung und Wiederholungsrate dargestellt. Die Intensitäten sind untereinander nicht vergleichbar, da die jeweiligen Spektren normiert sind. Ein Vergleich der Intensitäten kann nur innerhalb des jeweiligen Spektrums erfolgen. Die angepassten Komponenten sind mit A-D abgekürzt. A steht dabei für $\text{Si}^{4+}\text{-N}$, B für die Komponente $\text{Si}^{2+}\text{-N}$, C für das Oxinitrid $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ und D für das Oxinitrid der Summenformel $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}_3$, welches die größte Differenz der Bindungsenergie zu den übrigen Oxinitriden aufweist [30]. Die Betrachtung der Detailspektren in Abhängigkeit von der Spannung sind konsistent mit den Ergebnissen der jeweiligen Anteile an Silicium und Stickstoff. Zunächst kann dem N 1s-Orbital bei einer niedrigen Spannung von 5 kV nur knapp 40 At% dem Siliciumnitrid mit der Oxidationszahl 4+ zugeordnet werden. Die restlichen 60 At% stammen von Stickstoff, welches in verschiedenen Oxinitriden gebunden ist. Da der Anteil vergleichsweise hoch ist, wird es hier möglich die unterschiedlichen Oxinitride aufzulösen, jedoch mit einem hohen Anteil an Überlappung.

Sie weisen in der Bindungsenergie eine Differenz von 0,4 eV auf. Die Zusammensetzung der angepassten Spezies stimmen im Anteil an Silicium und Stickstoff mit den

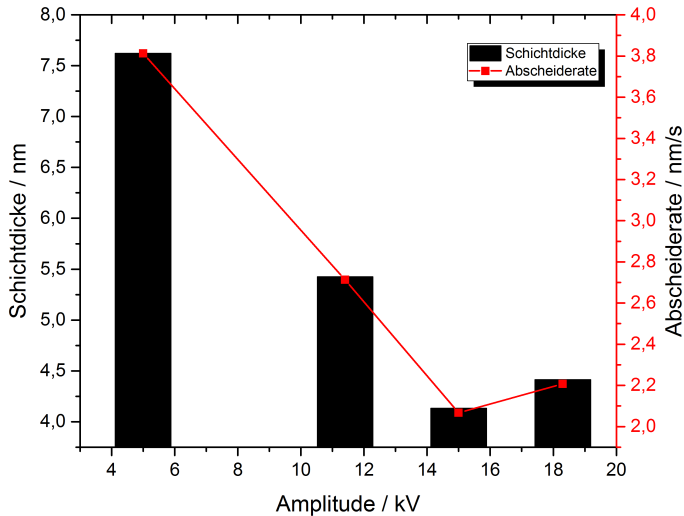


Abbildung 8.29: Schichtdicke und Abscheiderate der Siliciumnitridschicht in Abhängigkeit von der Spannung

Anteilen aus dem XPS-Übersichtsspektrum überein. Der hohe Anteil an Oxinitrid lässt sich dadurch erklären, dass zunächst Bindungen mit dem vorhandenen Sauerstoff des Substrates aufgebaut werden. Im Anschluss daran werden Siliciumnitride gebildet. Es ist zu beachten, dass der Anteil an Stickstoff in der gesamten Beschichtung gering ist. Da bei dieser Spannung wenig Stickstoff abgeschieden wird, ist demnach nur ein geringer Anteil an Siliciumnitrid-Verbindungen vorhanden.

Eine Erhöhung der angelegten Spannung führt zu einer Zunahme von reaktiven Stickstoffspezies im Plasma [61, 115]. Damit erhöht sich der Anteil an abgeschiedenen Stickstoff in der Beschichtung und sowie der der Siliciumnitride im Vergleich zu den Oxinitriden. Der Anteil an reaktiven Silicium steigt nicht, da für die Dissoziation des Silans deutlich weniger Energie benötigt wird. Bei einer Spannung von 11,4 kV werden nur noch 8 At% den Oxinitriden zugeordnet. Mit weiterer Spannungssteigerung nimmt dieser Anteil wieder bis auf 20 At% zu. Demnach ist kein Trend zur Bildung der Oxinitride im Vergleich zu den Siliciumnitriden erkennbar. Bei dem Verhältnis der verschiedenen Siliciumnitride zu einander ist aus den XPS-Detaillspektren ebenfalls kein Trend erkennbar.

Im Folgenden werden die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Schicht und die Effektivität der Abscheidung von der Wiederholungsrate betrachtet. In Abbildung 8.31 sind die Anteile des Stickstoffs und Siliciums in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate dargestellt. Diese hat keinen Einfluss auf den Anteil an Silicium, dieser liegt bei 47 ± 2 At%. Lediglich bei einer Wiederholungsrate von 15 kHz wird ein Wert von 55 At%

erreicht. Der Anteil an Stickstoff nimmt mit steigender Wiederholungsrate leicht zu. Die

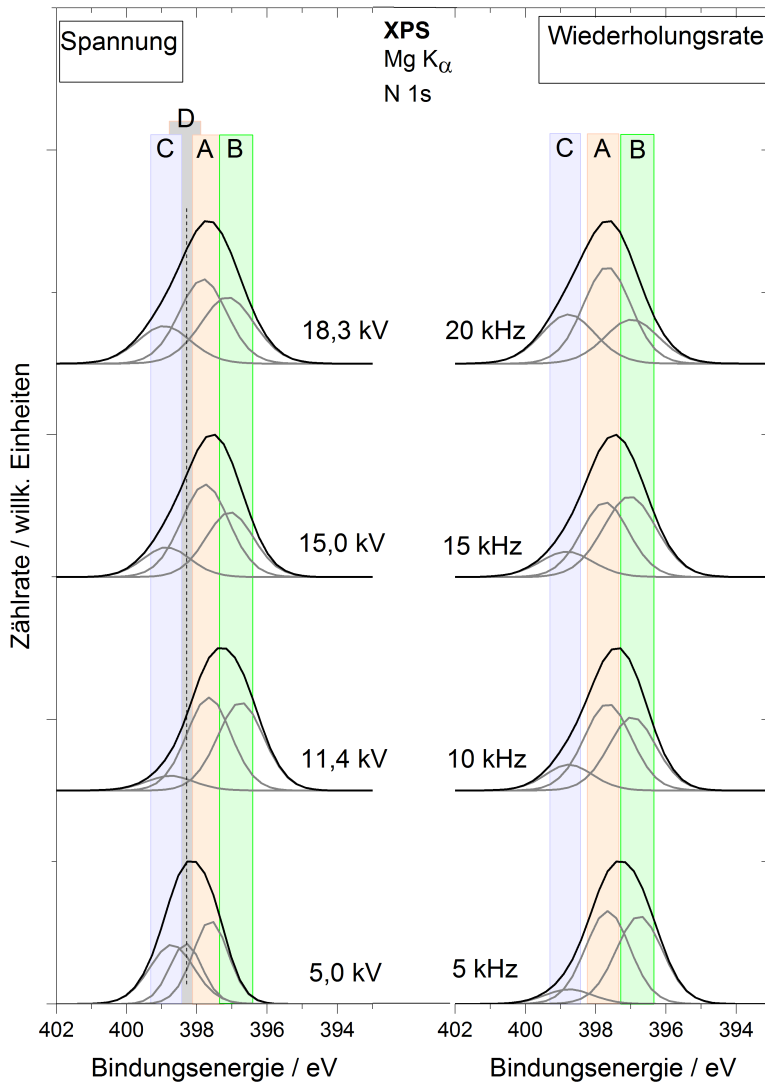


Abbildung 8.30: XPS-Detaillenspektren des N 1s-Orbitals der Siliciumnitridschicht in Abhängigkeit von der Spannung und Wiederholungsrate; angepasste Komponenten A:Si $^{4+}$ -N, B:Si $^{2+}$ -N, C:Si $_x$ N $_y$ O $_z$, D:Si $_3$ N $_2$ O $_3$.

Differenz zwischen 5 kHz und 20 kHz beträgt 9 At%. Das Verhältnis liegt bei niedrigen Werten bei 1,4 und fällt bis auf fast 1,1 ab.

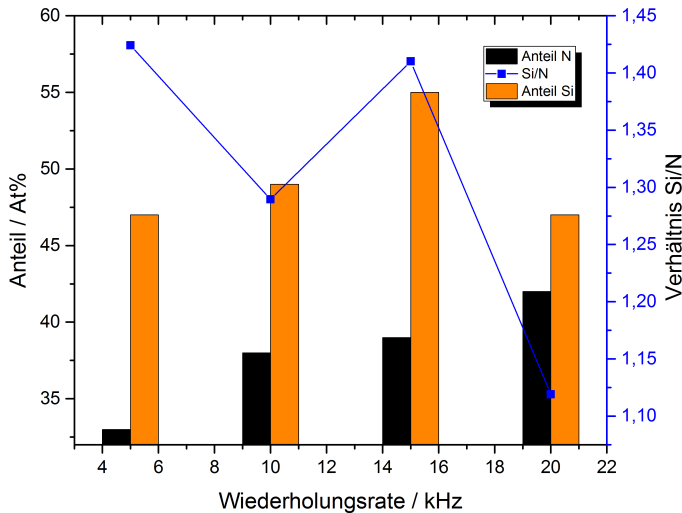


Abbildung 8.31: Anteile des N und Si und Si/N-Verhältnisses in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate

Bei der Betrachtung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate in Abbildung 8.32 fallen keine Änderungen auf. Die Schichtdicke liegt dabei konstant bei ca. 5,5 nm mit einer Abscheiderate von 2,8 nm/s. Die Messung bei 15 kHz geht nicht in die Betrachtung mit ein. Damit hat eine Änderung der Wiederholungsrate keinen Einfluss auf die Effektivität der Schichtabscheidung, im Gegensatz zu der Spannungsänderung.

In der zuvor gezeigten Abbildung 8.30 der Detailspektren ist ebenso die Abhängigkeit des Si 2p-Orbitals von der Wiederholungsrate dargestellt. Bei kleineren Raten ist keine Abhängigkeit auszumachen. Die Beschichtung besteht zu ähnlichen Anteilen aus Si^{4+} -N und Si^{2+} -N. Der Anteil des Oxinitrides liegt bei ca. 15 At%. Bei einer Wiederholungsrate von 20 kHz steigt der Anteil an Oxinitrid auf 22 At%. Die Detailspektren des N 1s-Orbitals zeigen demnach, wie auch die Betrachtungen der Elementanteile und die Abscheidungseffektivität, keine Abhängigkeiten von der Wiederholungsrate. Dieser Effekt wurde ebenso von Ozkan et al. beobachtet [129]. Dabei wurde CO_2 in einer DBE zersetzt. Es ergab sich bei der Betrachtung der Effektivität der Umsetzung mit erhöhter Frequenz ebenfalls keine Abhängigkeit. Dies ist die Folge der Unabhängigkeit der Spannung und Stromstärke eines Plasmas von der Frequenz. Eine Änderung der Frequenz hat lediglich Einfluss auf die Häufigkeit der Spannungsmaxima und -minima innerhalb eines Zeitintervalls. So kann es über die Zeit zu einer häufigeren Ausbildung

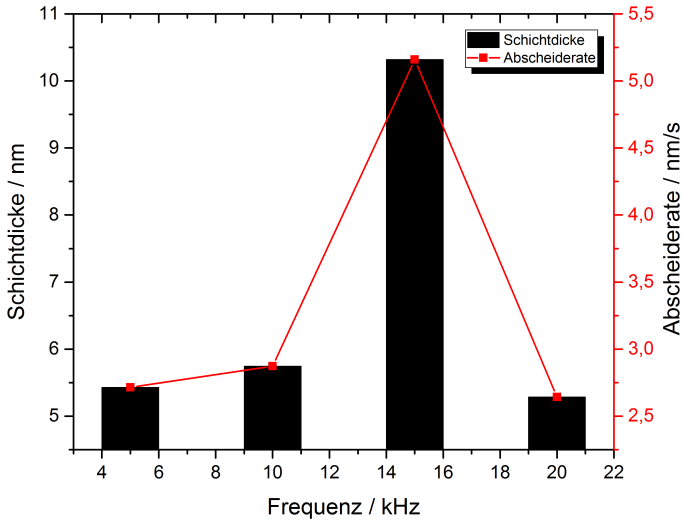


Abbildung 8.32: Schichtdicke und Abscheiderate der Siliciumnitridschicht in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate

von Filamenten kommen, jedoch steht dies nicht im Zusammenhang mit einem höheren Energieeintrag.

Siliciumoxid-Beschichtung

Im Folgenden werden die Einflüsse der Spannung und Wiederholungsrate auf den Oxidationsprozess der Siliciumnitridschicht betrachtet. Die Oxidation wird bei 200 mbar Sauerstoffplasma für 2 Sekunden durchgeführt. In Abbildung 8.33 werden die Anteile der Elemente Silicium, Stickstoff und Sauerstoff in Abhängigkeit von der angelegten Spannung betrachtet.

Es ist zu erkennen, dass sich der Anteil an Sauerstoff mit steigender Spannung kaum verändert. Er befindet sich im Bereich zwischen 55 At% und 60 At%. Der Siliciumanteil fällt dagegen etwas ab und der Stickstoffanteil nimmt im Zusammenhang leicht zu.

Die Differenz liegt jedoch mit ± 3 At% innerhalb der Messungenauigkeit. Diese Veränderungen spiegeln sich im Si/O-Verhältnis wieder, welches mit steigender Spannung von knapp 0,7 auf 0,5 fällt, was stöchiometrischem SiO_2 entspricht. In Abbildung 8.35 sind die Detailspektren des Si 2p-Orbitals der Siliciumoxidschicht in Abhängigkeit von der Spannung und Wiederholungsrate dargestellt. Mit Spannungserhöhung nimmt der Anteil an Si^{4+} -O von 55 At% auf 84 At% zu. Dieses ist ebenso in dem zuvor angesprochenen Si/O-Verhältnis zu erkennen. Die Anteile der stickstoffhaltigen Komponenten nehmen dementsprechend ab.

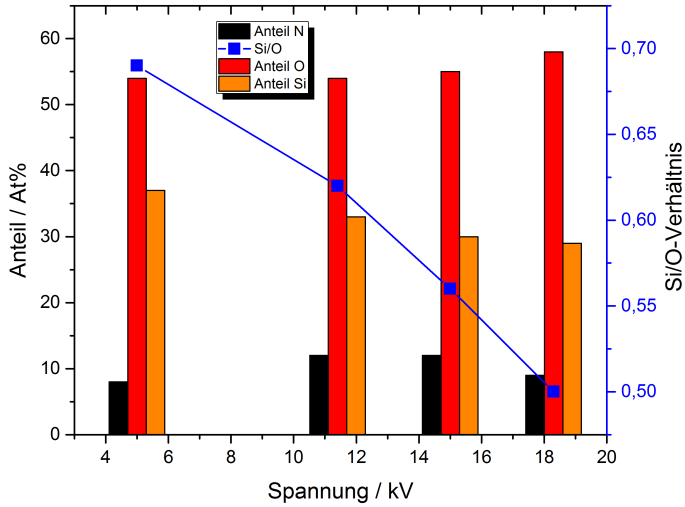


Abbildung 8.33: Anteile des Siliciums, Stickstoffs, Sauerstoffs und das Si/O-Verhältnis in der Siliciumoxidschicht in Abhängigkeit von der angelegten Spannung

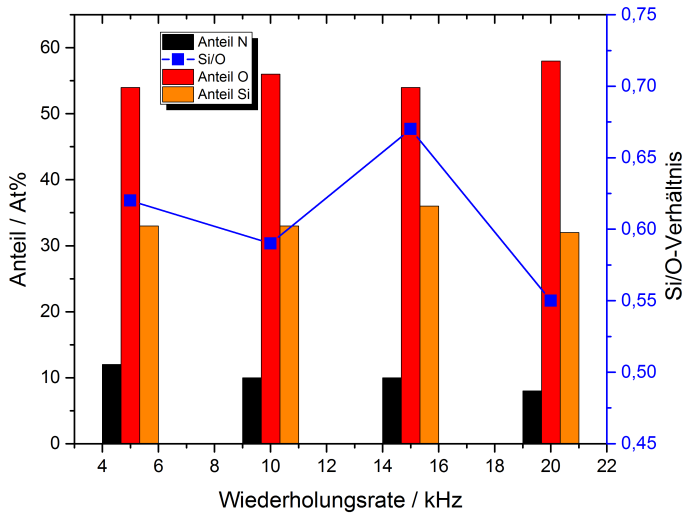


Abbildung 8.34: Anteile des Siliciums, Stickstoffs, Sauerstoffs und das Si/O-Verhältnis in der Siliciumoxidschicht in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate

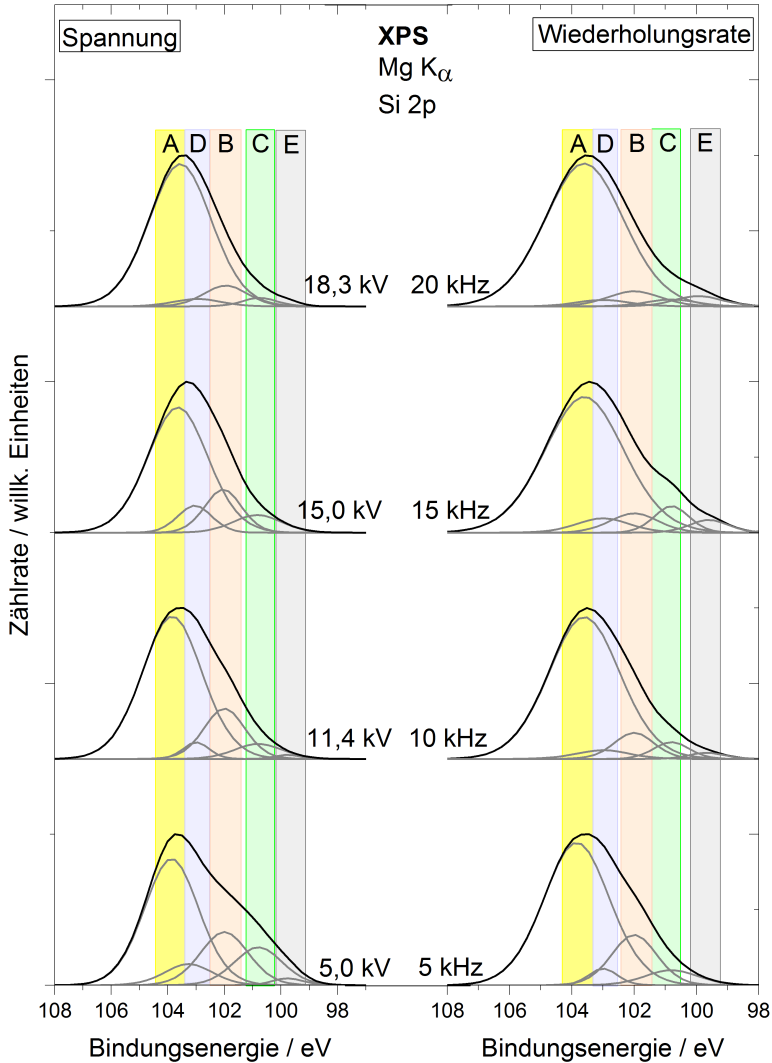


Abbildung 8.35: XPS-Detaillspektren des Si 2p-Orbitals der Siliciumoxidschicht in Abhängigkeit von der Spannung und Wiederholungsrate; angepasste Komponenten A: $\text{Si}^{4+}\text{-O}$, B: $\text{Si}^{4+}\text{-N}$, C: $\text{Si}^{2+}\text{-N}$, D: $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$.

Es ist zu vermuten, dass der Anteil an reaktiven Spezies im O_2 -Plasma mit steigender Spannung zu nimmt, aufgrund dieses Verhaltens im N_2 -Plasma, wie es zuvor

in Kapitel 8.4.2 beschrieben wurde. Damit fällt das Verhältnis von Si/O, da damit genug reaktiver Sauerstoff vorhanden ist, um SiO_2 bilden zu können. Ebenso wird dadurch der steigende Anteil der Si^{4+} -O-Komponente im XPS-Detailspektrum begründet. Durch mehr reaktiven Sauerstoff kommt es zu den selben Oxidationseffekten wie sie in Kapitel 8.1.2 für höhere Partialdrücke des Sauerstoffs beschrieben wurden.

Werden die Anteile der Komponenten in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate betrachtet, zeigen sich neben einer minimalen Abnahme des Stickstoffanteils keine Änderungen mit einem Anstieg der Rate (vgl. Abbildung 8.34). Die Änderung des Anteils an Stickstoff liegt jedoch im Bereich der Messungenauigkeit und kann deshalb vernachlässigt werden. Das Verhältnis von Si/O liegt mit 0,6 - 0,55 leicht über dem des stöchiometrischen SiO_2 .

Im Gegensatz zu den zuvor dargestellten Anteilen, zeigen die XPS-Detailspektren eine Abhängigkeit des Si^{4+} -O-Anteils von der Wiederholungsrate. Dieser steigt leicht von 73 At% auf 85 At% an. Bei einer geringen Wiederholungsrate von 5 kHz kann der größte Anteil der stickstoffhaltigen Komponenten Si^{4+} -N zugeordnet werden. Mit steigender Rate liegt der Stickstoff nahezu gleichmäßig verteilt in den drei verschiedenen Verbindungen vor.

Bei der Oxidation der Primerschicht kann ebenso wie bei der Abscheidung der Primerbeschichtung keine deutliche Abhängigkeit des Prozesses von der Wiederholungsrate ausgemacht werden. Durch die Steigerung kommt es nicht zu einer Zunahme an reaktiven Teilchen oder einem höheren Energieeintrag (vgl. Kapitel 8.4.2).

9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein zweistufiges Verfahren zur Abscheidung dünner SiO_2 -Schichten mittels plasma-unterstützter chemischer Gasphasenabscheidung vorgestellt. Dieses wurde sowohl mikroskopisch als auch spektroskopisch untersucht. Ziel dieser Arbeit war es, das Verfahren hinsichtlich der resultierenden Schichten beschreiben zu können und neue Erkenntnisse zur Oxidation von Siliciumnitridbeschichtungen im Plasma zu gewinnen.

Dafür wurde zunächst ein allgemeiner Überblick über die Schritte im Beschichtungsprozess gegeben. Im ersten Schritt des Beschichtungsprozesses wird mittels SiH_4/N_2 -Plasmas eine Siliciumnitridschicht auf das Substrat aufgebracht. Diese besteht aus Nitriden unterschiedlicher Oxidationsstufen und einem geringen Anteil von Siliciumoxinitriden. Aus den mikroskopischen Untersuchungen ergibt sich, dass es zunächst im silanhaltigen Plasma zur Bildung eines *dusty plasmas* kommt. Dadurch werden kleinste Partikel auf der Oberfläche abgeschieden und bilden eine unebene, glasartige Beschichtung auf dem Substrat. Im zweiten Schritt wird diese Schicht mittels sauerstoffhaltigen Plasmas zu Siliciumoxid oxidiert, wobei der Anteil an Stickstoff in der Beschichtung sinkt, jedoch Restintensitäten auch nach 20 Sekunden weiterhin detektierbar bleiben.

Die Betrachtung des Substrateinflusses auf die Schichtbildung mit Ti/TiO_2 als sauerstoffhaltiges und HOPG als weitestgehend sauerstoffreies Substrat zeigte, dass die Wahl des Substrates keinen Einfluss auf die chemische Zusammensetzungen und die jeweiligen Anteile der Komponenten in den Schichten hat. Jedoch konnte ermittelt werden, dass das Vorhandensein von Sauerstoff auf der Substratoberfläche die Abscheidung der Beschichtung begünstigt.

Der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Schichten konnte spektroskopisch und mikroskopisch analysiert werden. Für die Primerbeschichtung können aus Betrachtungen folgende Abhängigkeiten zusammengefasst werden:

- Druckabhängigkeit: steigender Partialdruck des SiH_4/N_2 -Gasgemisches führt zu Erhöhung der Abscheiderate und Bildung kleiner Partikel, welche das Substrat vollständig bedecken.
- Zeitabhängigkeit: Die Abscheiderate ist innerhalb der ersten zwei Sekunden am höchsten. Längere Abscheidezeiten haben weder auf die Abscheidung noch auf die Oberflächenmorphologie einen positiven Effekt.
- Amplitudenabhängigkeit: Bei geringer Spannung von 5 kV ist die Abscheiderate am höchsten, jedoch kommt es zu Löchern in der Beschichtung.

- Wiederholungsratenabhängigkeit: Es wurden keine Auswirkungen auf die Effektivität der Abscheidung und Oberflächenmorphologie festgestellt.

Für den zweiten Prozessschritt können ebenso Abhängigkeiten von den Prozessparametern beschrieben werden. Diese sind im Folgenden:

- Druckabhängigkeit: Ein hoher Partialdruck an Sauerstoff führt zu stöchiometrisch reinerem SiO_2 mit einer glatteren Oberfläche.
- Zeitabhängigkeit: Eine Erhöhung der Behandlungszeit hat stöchiometrisch reineres SiO_2 zur Folge und eine Glättung der Oberfläche.
- Amplitudenabhängigkeit: Mit Erhöhung der Spannung nähert sich das Si/O-Verhältnis 0,5 vom SiO_2 an mit einer ebenen Oberfläche.
- Wiederholungsratenabhängigkeit: Die Erhöhung der Wiederholungsrate wirkt sich nur gering auf eine Verbesserung des Si/O-Verhältnisses aus, während die Oberflächenstruktur gleich bleibt.

Die Oxidation ist zusätzlich abhängig von der gewählten Sauerstoffquelle. Zwar kommt es bereits ohne Plasma an atmosphärischer Luft zur teilweisen Oxidation bzw. partiellen Stickstoffs substitution. Es zeigt sich jedoch eine gesteigerte Effektivität in reinem O_2 -Plasma und ein hemmender Effekt des vorhandenen Stickstoffs der Luft.

Aufgrund der Betrachtungen kann auf einen Mechanismus der Oxidation der Si_3N_4 -Schicht geschlossen werden. Hierbei werden Stickstoffatome von Sauerstoffatomen in einem diffusionskontrollierten Prozess substituiert, welches in einem drei-Schicht-Aufbau resultiert. Den geschwindigkeitbestimmenden Schritt stellt dabei die langsamere Diffusion des Sauerstoffs durch die sich bildende Siliciumoxid-Schicht dar. Die oberste Lage bildet dabei weitestgehend stöchiometrisches SiO_2 mit Einlagerungen von Stickstoff. Es folgt eine Übergangsschicht aus Siliciumoxinitriden. Die unterste Schicht besteht aus dem im ersten Prozessschritt abgeschiedenen Si_3N_4 .

Zusammenfassend können optimale Einstellungen zur das Zwei-Stufen-Verfahren angegeben werden. Dabei wird die Primerschicht bei Partialdrücken von ca. 600 mbar des Silan/ N_2 -Gasgemisches über eine Zeit von 2 Sekunden abgeschiedenen. Es ergibt sich eine raue Siliciumnitridschicht von ca. 8 - 10 nm Schichtdicke auf einem oxidischen Substrat. Die Oxidation sollte bei Partialdrücken von 600 mbar in reinem Sauerstoffplasma über einen Zeitraum oberhalb von 20 Sekunden durchgeführt werden mit Spannungen von 18 kV um stöchiometrisch reine SiO_2 -Schichten zu erhalten.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Vereinfachtes Schema eines planaren DBE-Aufbaus	5
2.2	Bildungsprozess des Streamers bei einer DBE	6
2.3	Schematische Darstellung zweier PVD-Prozesse.	9
2.4	Vereinfachte Darstellung des CVD Prinzips	10
2.5	Schematische Darstellung des Zwei-Stufen Silan-Verfahrens.	14
2.6	Schematische Darstellung des vermuteten Mechanismus des Stickstoff- austausches durch Sauerstoff der obersten Atomlage der Nitridbeschichtung	17
3.1	XPS Energieniveauschema von leitfähigen Proben und Isolatoren	20
3.2	Schematische Darstellung der UHV-Anlage	21
3.3	XPS-Übersichtsspektrum eines Titanblechs mit dünner TiO ₂ Schicht . .	24
3.4	C1s Detailpeak vom graphitartigen Kohlenstoff HOPG mit Sekundär- struktur	26
3.5	Schematischer Aufbau der MIES/UPS Quelle	29
3.6	Augerabregung	30
3.7	Resonanter Transfer	31
3.8	Augerneutralisation	31
3.9	Schematischer Aufbau des CLSM	33
3.10	Schematische Darstellung der Funktionsweise des AFM	34
4.1	Schematische Darstellung der Lage der Transferkammer an der UHV- Anlage	38
4.2	Schematische Darstellung der Transferkammer mit Plasmaelektrode und Gaseinlasssystem.	38
4.3	Schematische Darstellung der Plasmaelektrode	39
4.4	Luftplasmabehandlung eines Substrates im Probenhalter bei Atmosphä- rendruck.	39
5.1	Lichtmikroskopische Aufnahme der Titanreferenz.	44
5.2	CLSM-Aufnahme der Titanreferenz.	44
5.3	Linienprofilmessung der CLSM-Aufnahme der Titanreferenz	45
5.4	AFM-Aufnahme der Oberfläche der Titanreferenz	45

5.5	Referenzmessung XPS-Übersichtsspektrum der Titanblechs mit dünner TiO ₂ -Schicht	46
5.6	XPS-Detailspektrum Ti2p von Titan.	47
5.7	Valenzelektronenspektren der Titanreferenz	48
5.8	Lichtmikroskopische Aufnahme der HOPG-Referenz.	51
5.9	CLSM-Aufnahme der HOPG-Referenz.	52
5.10	XPS-Übersichtsspektrum der HOPG-Referenzmessung.	53
5.11	C1s Detailpeak der HOPG-Referenzmessung.	53
5.12	Valenzelektronenspektren der HOPG-Referenz	54
6.1	Lichtmikroskopische Aufnahme der Probenoberfläche nach dem Zwei-Stufen-Beschichtungsverfahren 12-fache Auflösung	56
6.2	CLSM-Aufnahme der resultierenden Oxidschicht in 1500-facher Auflösung	56
6.3	CLSM-Aufnahme einer Beschichtung mit großen nicht beschichteten Bereichen in 200-facher Auflösung.	57
6.4	AFM-Aufnahme der resultierenden Oxidschicht in 25 x 25 µm ² Auflösung	58
6.5	XPS-Übersichtsspektren des Beschichtungsverfahrens mit SiO _x	61
6.6	XPS-Detailspektren des N 1s- und Si 2p-Orbitals der Primerschicht hergestellt mit 200 mbar SiH ₄ -Plasma für 2 Sekunden.	64
6.7	XPS-Detailspektren des N 1s- und Si 2p-Orbitals der oxidierten Beschichtung hergestellt mit 200 mbar O ₂ -Plasma für 20 Sekunden	67
6.8	MIES- und UPS-Spektren der Titanreferenz, der Siliciumnitrid- und Siliciumoxidschicht	69
7.1	XPS-Übersichtsspektren der Primerbeschichtung auf den Substraten Ti/TiO ₂ und HOPG	72
7.2	XPS-Detailspektren der Primerbeschichtung auf Ti/TiO ₂ und HOPG im N 1s- und Si 2p-Orbital	73
8.1	CLSM-Aufnahmen resultierender Beschichtungen aus unterschiedlichen SiH ₄ /N ₂ -Partialdruck Angeboten	77
8.2	AFM-Aufnahmen resultierender Beschichtungen aus unterschiedlichen SiH ₄ /N ₂ -Partialdruck Angeboten, Auflösung 25 x 25 µm ²	78
8.3	Anteilsänderung des N 1s- und Si 2p-Orbitals mit unterschiedlichem Partialdruck des SiH ₄ /N ₂ -Gasgemisches	79
8.4	Schichtdicke der Primerschicht und resultierende Abscheiderate in Abhängigkeit vom Partialdruck des SiH ₄ /N ₂ -Gasgemisches	80
8.5	XPS-Detailspektren des N 1s-Orbitals der Primerbeschichtung in Abhängigkeit des Partialdrucks des SiH ₄ /N ₂ -Gasgemisches	81
8.6	Verhältnis von Silicium zu Stickstoff bzw. Sauerstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck	82

8.7	Zählrate des O 1s- und N 1s-Orbitals in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck	83
8.8	XPS-Detailspektren der N 1s- und Si 2p-Orbitale der Primerschicht im Vergleich zur oxidierten Beschichtung bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdruck	84
8.9	AFM-Aufnahmen resultierender Beschichtungen aus unterschiedlichen SiH ₄ /N ₂ -Behandlungszeiten	88
8.10	AFM-Aufnahmen der oxidierten Beschichtung nach 5 Sekunden und nach 20 Sekunden Luftplasmabehandlung	89
8.11	Anteilsänderung des N 1s- und Si 2p-Orbitals der Siliciumnitridschicht mit steigender Behandlungsdauer	90
8.12	XPS-Detailspektren des N 1s-Orbitals der Primerbeschichtung in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer	92
8.13	Stickstoff- und Sauerstoff-Anteile der Beschichtung in Abhängigkeit von der Behandlungszeit	93
8.14	Verhältnis von Silicium zu Stickstoff und Sauerstoff in Abhängigkeit der Plasmabehandlungszeit	94
8.15	Schematische Darstellung der möglichen Bildung von unterschiedlichen Schichten durch die plasmaunterstützte Oxidation der Siliciumnitridbeschichtung mit Berücksichtigung der Informationstiefe für XPS	95
8.16	Unterschiedliche Ansammlungsbereiche einer Komponente im Bereich der XPS-Informationstiefe mit gleicher resultierender Zählratenintensität	95
8.17	XPS-Detailspektren des N 1s- und Si 2p- Orbitals der oxidierten Beschichtung in Abhängigkeit von der Sauerstoffplasma Behandlungsdauer	96
8.18	CLSM-Aufnahmen der resultierenden Oxidschichten nach Oxidation mit unterschiedlichen Sauerstoffplasma-Behandlungen der Primerschicht abgeschieden auf Ti/TiO ₂	99
8.19	AFM-Aufnahmen mit jeweiliger 3D-Darstellung der resultierenden Oxidschichten mit unterschiedlichen Sauerstoffplasma-Behandlungen der Primerschicht, abgeschiedenen auf Ti/TiO ₂	100
8.20	XPS-Detailspektren des Si 2p der oxidierten Schichten mit Luftplasma und Sauerstoffplasma	103
8.21	XPS-Detailspektren der N 1s- und Si 2p-Detailspektren der oxidierten Beschichtung in Abhängigkeit von der Oxidation im Luftplasma und an atmosphärischer Luft	105
8.22	MIES und UPS Spektren zum Einfluss atmosphärischer Luft ohne Plasma auf die Zusammensetzung der Beschichtung auf HOPG	107
8.23	MIES-Spektren der Siliciumoxidbeschichtung, oxidiert an Luftplasma und atmosphärischer Luft	108

8.24	MIES/UPS Spektren zum Einfluss des Substratsauerstoffs dargestellt durch einen Heizvorgang der Siliciumnitridschicht auf Ti/TiO ₂ -Substrat	109
8.25	CLSM-Aufnahme bei geringer Spannung von 5 kV und einer Wiederholungsrate von 5 kHz.	112
8.26	AFM-Aufnahmen der resultierenden Oberflächen in Abhängigkeit von der Spannung bei gleichbleibender Wiederholungsrate von 5 kHz	113
8.27	AFM-Aufnahmen der resultierenden Oberflächen in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate bei gleichbleibender Spannung von 11,4 kV . . .	114
8.28	Anteile des N und Si und Si/N-Verhältnisses in Abhängigkeit von der Spannung	115
8.29	Schichtdicke und Abscheiderate der Siliciumnitridschicht in Abhängigkeit von der Spannung	116
8.30	XPS-Detailspektren des N 1s-Orbitals der Siliciumnitridschicht in Abhängigkeit von der Spannung und Wiederholungsrate	117
8.31	Anteile des N und Si und Si/N-Verhältnisses in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate	118
8.32	Schichtdicke und Abscheiderate der Siliciumnitridschicht in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate	119
8.33	Anteile des Siliciums, Stickstoffs, Sauerstoffs und das Si/O-Verhältnis in der Siliciumoxidschicht in Abhängigkeit von der angelegten Spannung .	120
8.34	Anteile des Siliciums, Stickstoffs, Sauerstoffs und das Si/O-Verhältnis in der Siliciumoxidschicht in Abhängigkeit von der Wiederholungsrate . . .	120
8.35	XPS-Detailspektren des Si 2p-Orbitals der Siliciumoxidschicht in Abhängigkeit von der Spannung und Wiederholungsrate	121
9.1	XPS-Detailspektrum des C 1s Orbitals der Titanreferenzmessung	135
9.2	XPS-Detailspektrum des O 1s Orbitals der Titanreferenzmessung	136
9.3	XPS-Detailspektrum des O 1s Orbitals der HOPG-Referenzmessung . .	136
9.4	CLSM-Aufnahmen der oxidierten Beschichtung nach 5 Sekunden und nach 20 Sekunden Luftplasmabehandlung	137
9.5	CLSM-Aufnahmen in der Höhendarstellung der resultierenden Oxidschichten auf Titan mit unterschiedlichen Sauerstoffplasma-Behandlungen . .	137

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht der Beschichtungsmethoden für Dünnschichten	8
3.1	Auflösungsvermögen bei verschiedenen Messmethoden	23
3.2	Oxidationszahlabhängiger shift im Si 2p Detailorbital	26
5.1	Übersicht Orbitalpositionen der XPS-Titanreferenzmessung.	47
5.2	Übersicht XPS-Detailpositionen des Ti 2p-Orbitals der Titanreferenz. .	47
6.1	Übersicht Positionen und Anteile der Orbitale aus den XPS-Übersichts- spektren der einzelnen Beschichtungsschritte	62
6.2	XPS Positionen und relativer Abstand zu Si ⁴⁺ -N der N 1s- und Si 2p- Detailspektren in der Primerschicht	65
6.3	Anteile der Komponenten der XPS-Detailspektren aus der Primer- und Oxidbeschichtung	68
7.1	Übersicht Anteile und Positionen von den Komponenten der Primerbe- schichtung auf den unterschiedlichen Substraten	72
8.1	Übersicht der Partialdruckvariationen von den unterschiedlichen Reakti- onsgasen	76
8.2	Mittlere quadratische Rauheit S_q aus den AFM-Aufnahmen der unter- schiedlichen Partialdruck-Angebote	77
8.3	Änderung des Si/N-Verhältnisses und der Schichtdicke der Primerschicht sowie resultierender Abscheiderate in Abhängigkeit des Partialdrucks des SiH ₄ /N ₂ -Gasgemisches	80
8.4	Übersicht der Zeitvariation der unterschiedlichen Reaktionsgase	87
8.5	Zusammenfassung der mittleren Rauheit S_q in Abhängigkeit von der Be- handlungszeit und unterschiedlichen Reaktionsgasen	88
8.6	Änderung des Si/N-Verhältnisses und der Schichtdicke der Primerschicht sowie resultierender Abscheiderate in Abhängigkeit der Behandlungsdauer	91
8.7	Anteile des N 1s-Orbitals in der Siliciumnitrid- und Siliciumoxidschicht mit unterschiedlichen sauerstoffhaltigen Plasmen	102
8.8	Anteile des O 1s-Orbitals in der Siliciumnitrid- und Siliciumoxidschicht mit unterschiedlichen sauerstoffhaltigen Plasmen	102

8.9	Sauerstoff- und Stickstoffanteile der oxidierten Beschichtung in Abhängigkeit von der Oxidation im Plasma und an Luft	104
8.10	Versuchsparameter der Entladungscharakteristik für das SiH ₄ /N ₂ - und O ₂ -Plasma	111
9.1	Versuchsparameter zur Abscheidung der Primer-Si ₃ N ₄ -Schicht	131
9.2	Versuchsparameter Zur HOPG-Versuchsreihe	132
9.3	Versuchsparameter zur Oxidation der Primer-Si ₃ N ₄ -Schicht an Luftatmosphäre	133
9.4	Versuchsparameter zur Oxidation der Primer-Si ₃ N ₄ -Schicht an O ₂ -Atmosphäre	134

Anhang

Ergänzung zu Kapitel 4.2: In den nachfolgenden Tabellen sind die Parameter der einzelnen Versuchsreihen aufgelistet. Es wurde der Druck, die Behandlungszeit die Amplitude und die Wiederholungsrate variiert. Tabelle 9.1 fasst die Versuchsreihen auf Ti/TiO₂ zusammen.

Tabelle 9.1: Versuchsparameter zur Abscheidung der Primer-Si₃N₄-Schicht

Behandlungszeit [s]	Druck [mbar]	Amplitude [kV]	Wiederholungsrate [kHz]
2	200	11,4	5
5	200	11,4	5
20	200	11,4	5
1	200	11,4	5
2	200	11,4	5
2	500	11,4	5
2	600	11,4	5
5	700	11,4	5
2	200	11,4	5
2	200	11,4	10
2	200	11,4	15
2	200	11,4	20
2	200	5,0	5
2	200	11,4	5
2	200	15,0	5
2	200	18,3	5

In Tabelle 9.2 sind die variierten Parameter für die Versuche auf HOPG aufgeführt. Die Oxidation wurde zum einen an atmosphärischer Luft durchgeführt und zum anderen mit Luftplasma.

Tabelle 9.2: Versuchsparameter Zur HOPG-Versuchsreihe

Probe	Reaktionsgas	Druck [mbar]	Zeit [s]
1	SiH ₄	200	10
	SiH ₄	200	10
	Luft	200	10
	Luft	200	60
	Luft	200	60
	Luft	200	460
2	SiH ₄	200	1
	SiH ₄	200	1
	SiH ₄	200	1
	Luft	200	120
	Luft	200	240
3	SiH ₄	200	5
	Luft	200	1
	Luft	200	5
	Luft	500	2
	Luft	1000	2
4	SiH ₄	200	2
	Luftplasma	200	2
	Luftplasma	200	5
	Luftplasma	500	1
	Luftplasma	1000	1

Im Folgenden sind die verwendeten Versuchsparameter zur Oxidation der Primer-schicht mittels oxidativen Plasmas mit unterschiedlichen sauerstoffhaltigen Gasen aufgeführt. Tabelle 9.3 fasst die Parameter der Oxidation durch Plasma von atmosphärischer Luft zusammen.

Tabelle 9.3: Versuchsparameter zur Oxidation der Primer-Si₃N₄-Schicht an Luftatmosphäre

Zeit [s]	Druck [mbar]	Amplitude [kV]	Frequenz [kHz]
5	200	11,4	5
5	500	11,4	5
5	700	11,4	5
5	1000	11,4	5
20	1000	11,4	5
5	1000	11,4	5
10	1000	11,4	5
20	1000	11,4	5
120	1000	11,4	5

Tabelle 9.4 fasst die Parameter zur Oxidation der Primerschicht im O₂-Plasma zusammen.

Tabelle 9.4: Versuchsparameter zur Oxidation der Primer-Si₃N₄-Schicht an O₂-Atmosphäre

Zeit [s]	Druck [mbar]	Amplitude [kV]	Frequenz [kHz]
2	200	11,4	5
5	300	11,4	5
5	500	11,4	5
5	700	11,4	5
2	200	11,4	5
5	200	11,4	5
10	200	11,4	5
20	200	11,4	5
2	200	11,4	5
2	200	11,4	10
2	200	11,4	15
2	200	11,4	20
2	200	5,0	5
2	200	11,4	5
2	200	15,0	5
2	200	18,3	5

Ergänzung zu Kapitel 5: Im Folgenden finden sich weitere XPS-Detailspektren der Referenzmessungen von den Substraten Ti/TiO₂ und HOPG. In Abbildung 9.1 ist das XPS-Detailspektrum des C 1s Orbitals der Titanreferenzmessung dargestellt. Die angepasste Verteilungskurve I bei 281,7 eV entspricht Ti-C. Position II bei 285,0 eV steht für aliphatische Kohlenwasserstoffe resultierend von organischen Verunreinigungen. Aus diesen ergeben sich ebenfalls die Positionen III und IV, welche für C-O-Bindungen stehen.

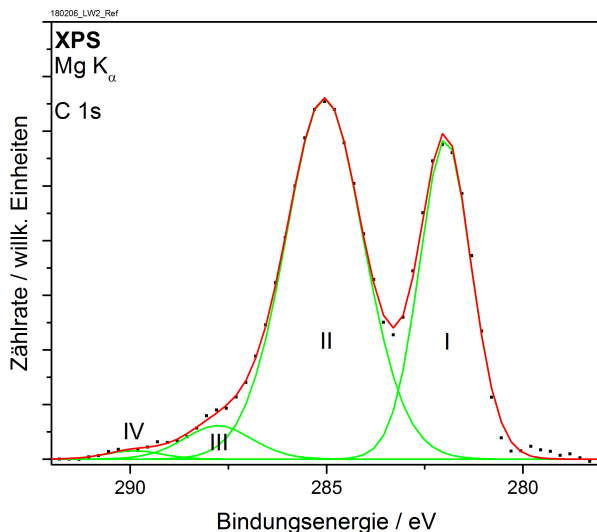


Abbildung 9.1: XPS-Detailspektrum des C 1s Orbitals der Titanreferenzmessung

In Abbildung 9.2 ist das XPS-Detailspektrum des O 1s-Orbitals der Titanreferenzmessung aufgeführt. Neben dem Titanoxid bei 531,0 eV [101, 102] lässt sich ebenfalls Molybdänoxid bei 529,9 eV [81] anpassen, welches vom Probenhalter stammt. Zusätzlich findet sich bei 532,8 eV [31] die C-O-Bindung der Verunreinigungen, welche ebenso im C 1s zu sehen ist.

In Abbildung 9.1 ist das XPS-Detailspektrum des O 1s Orbitals der HOPG-Referenzmessung dargestellt. Bei 530,02 eV befindet sich das Orbital des Molybdänoxides. Bei 532,9 eV lassen sich organischen Verunreinigungen von 71 At% ausmachen.

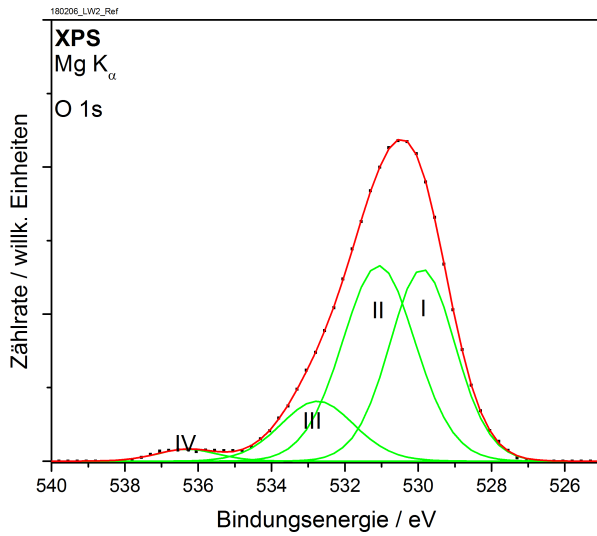


Abbildung 9.2: XPS-Detailspektrum des O 1s Orbitals der Titanreferenzmessung

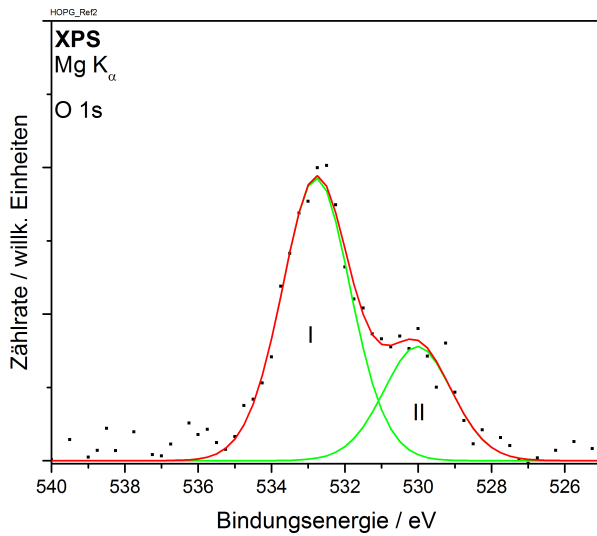


Abbildung 9.3: XPS-Detailspektrum des O 1s Orbitals der HOPG-Referenzmessung

Ergänzung zu Kapitel 8.2.1: In Abbildung 9.4 sind die CLSM-Aufnahmen bei unterschiedlicher Behandlungszeit im oxidativen Plasma dargestellt.

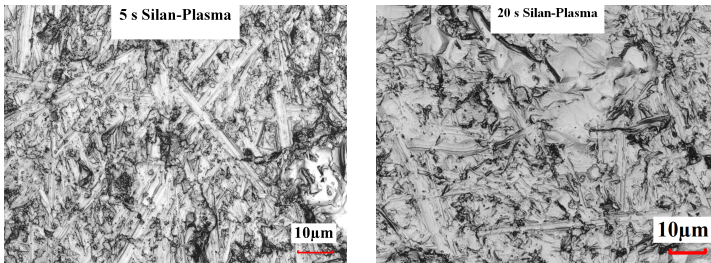


Abbildung 9.4: CLSM-Aufnahmen der oxidierten Beschichtung nach 5 Sekunden und nach 20 Sekunden Luftplasmabehandlung

Ergänzung zu Kapitel 8.3: In Abbildung 9.5 sind die CLSM-Aufnahmen der Oberflächen nach Oxidation aus unterschiedlichen Sauerstoffplasmen dargestellt. Es wurde atmosphärische Luft und reiner Sauerstoff als Gase verwendet.

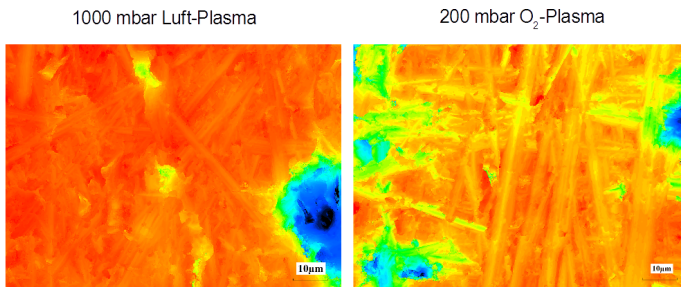


Abbildung 9.5: CLSM-Aufnahmen in der Höhendarstellung der resultierenden Oxidschichten auf Titan mit unterschiedlichen Sauerstoffplasma-Behandlungen

Literaturverzeichnis

- [1] XPS interpretation of silicon. URL <https://xpssimplified.com/elements/silicon.php>. abgerufen am 19.01.2020.
- [2] Characterization of silicon oxynitride thin films deposited by electron beam physical vapor deposition technique. *Materials Letters*, 57(26 - 27):4170 – 4175, 2003.
- [3] Silica — a deceitful simplicity. In B. Mysen and P. Richet, editors, *Silicate glasses and melts*, volume 10 of *Developments in Geochemistry*, pages 131–168. Elsevier, Amsterdam, 2005. ISBN 9780444520111.
- [4] R. G. Acres, A. V. Ellis, J. Alvino, C. E. Lenahan, D. A. Khodakov, G. F. Metha, and G. G. Andersson. Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicon surfaces. 116(10):6289–6297, 2012.
- [5] M. R. Alexander, R. D. Short, F. R. Jones, M. Stollenwerk, J. Zabold, and W. Michaeli. An x-ray photoelectron spectroscopic investigation into the chemical structure of deposits formed from hexamethyldisiloxane/ oxygen plasmas. 31(7):1879–1885, 1996.
- [6] B. Arnold. Titan. URL <http://www.materialmagazin.com/index.php/ne-metalle/eigenschaften-von-titan>. abgerufen am 22.2.2020.
- [7] A. Babich and D. Senk. Coal use in iron and steel metallurgy. In D. G. Osborne, editor, *The coal handbook*, Woodhead Publishing series in energy, pages 267–311. Woodhead Publishing, Oxford, U.K, 2013. ISBN 9781782421160.
- [8] F.-W. Bach. *Moderne Beschichtungsverfahren*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. ISBN 9783527309771.
- [9] A. D. Bailey and R. A. Gottscho. Real-time monitoring of silicon nitride composition during plasma enhanced chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(Part 1, No. 4B):2172–2181, 1995.
- [10] G. Beamson and D. Briggs. High resolution XPS of organic polymers: The scienta ESCA300 database. *Journal of Chemical Education*, 70(1), 1993.

- [11] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3):887–898, 2010.
- [12] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [13] J. L. Bischoff, F. Lutz, D. Bolmont, and L. Kubler. Use of multilayer techniques for XPS identification of various nitrogen environments in the Si/NH₃ system. *Surface Science*, 251-252:170–174, 1991.
- [14] J. A. Bittencourt. *Fundamentals of Plasma Physics*. Springer, New York, NY, third edition edition, 2004. ISBN 9781441919304.
- [15] A. Boogaard, A. Y. Kovalgin, I. Brunets, A. A. I. Aarnink, J. Holleman, R. A. M. Wolters, and J. Schmitz. Characterization of SiO₂ films deposited at low temperature by means of remote ICPECVD. *Surface and Coatings Technology*, 201(22-23):8976–8980, 2007.
- [16] R. T. Borlinghaus. *Konfokale Mikroskopie in Weiß*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2016. ISBN 978-3-662-49358-8.
- [17] A. Bouchoule, editor. *Dusty plasmas: Physics, chemistry, and technological impacts in plasma processing*. Wiley, Chichester, 1999. ISBN 0471973866.
- [18] M. Boudreau, M. Boumerzoug, P. Mascher, and P. E. Jessop. Electron cyclotron resonance chemical vapor deposition of silicon oxynitrides using tris(dimethylamino)silane. 63(22):3014–3016, 1993.
- [19] M. Brause, S. Skordas, and V. Kempter. Electron cyclotron resonance chemical vapor deposition of silicon oxynitrides using tris(dimethylamino)silane. *Surface Science*, 445:224–234, 2000.
- [20] C.-K. Choo, T. Sakamoto, K. Tanaka, and R. Nakata. Characterization of nitrogen terminated silicon nanoparticles on a zeolite with x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopies. *Applied Surface Science*, 148:116–125, 1999.
- [21] R. P. i. Cabarrocas, S. Hamma, S. Sharma, G. Viera, E. Bertran, and J. Costa. Nanoparticle formation in low-pressure silane plasmas: bridging the gap between a-Si:H and mc-Si films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230:871–875, 1998.
- [22] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering, and J. M. Keen. Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 70(1):422–431, 1991.

- [23] T. A. Carlson. Basic assumptions and recent developments in quantitative XPS. *Surface and Interface Analysis*, 4(4):125–134, 1982.
- [24] T. A. Carlson and G. E. McGuire. Study of the x-ray photoelectron spectrum of tungsten—tungsten oxide as a function of thickness of the surface oxide layer. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1(2):161–168, 1972.
- [25] G. F. Cerofolini, C. Galati, and L. Renna. Accounting for anomalous oxidation states of silicon at the Si/SiO₂ interface. *Surface and Interface Analysis*, 33(7): 583–590, 2002.
- [26] C. Charles, R. W. Boswell, and H. Kuwahara. SiO₂ deposition from oxygen/silane pulsed helicon diffusion plasmas. *Applied Physics Letters*, 67(1):40–42, 1995.
- [27] K. W. Chiu and J. J. Quinn. Magnetoplasma surface waves in metals. *Physical Review B*, 5(12):4707–4709, 1972.
- [28] D. J. Choi, D. B. Fischbach, and W. D. Scott. Oxidation of chemically-vapor-deposited silicon nitride and single-crystal silicon. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(7):1118–1123, 1989.
- [29] Clausthaler Zentrum für Materialtechnik, editor. *Niedersächsisches Symposium für Materialtechnik*, volume 1 of *Fortschrittsberichte der Materialforschung und Werkstofftechnik*, Aachen, 2015. Shaker. ISBN 9783844034035.
- [30] P. Cova, S. Poulin, O. Grenier, and R. A. Masut. A method for the analysis of multiphase bonding structures in amorphous silicon films. *Journal of Applied Physics*, 97(7):073518, 2005.
- [31] U. Cvelbar, B. Markoli, I. Poberaj, A. Zalar, and S. Kosec, L. and Spaić. Formation of functional groups on graphite during oxygen plasma treatment. *Applied Surface Science*, 253(4):1861–1865, 2006.
- [32] D. Briggs and J. T. Grant, editor. *Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*, volume 36. IM Publications, Manchester, 2004. ISBN 1-901019-04-7.
- [33] S. Dahle. Efficient new process for the desulfurization of mixtures of air and hydrogen sulfide via a dielectric barrier discharge plasma. *AIP Advances*, 5(10): 107234, 2015.
- [34] S. Dahle, J. Meuthen, W. Viöl, and W. Maus-Friedrichs. Adsorption of silver on cellobiose and cellulose studied with MIES, UPS, XPS and AFM. *Cellulose*, 20 (5):2469–2480, 2013.

- [35] S. Dahle, L. Wegewitz, F. Qi, A. P. Weber, and W. Maus-Friedrichs. Silicon dioxide coating of titanium dioxide nanoparticles from dielectric barrier discharge in a gaseous mixture of silane and nitrogen. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33(5):839–853, 2013.
- [36] S. Dahle, R. Siemann, L. Wurlitzer, and W. Maus-Friedrichs. Umsetzung extrem magerer brennstoffgemische mittels dbc-plasmen. volume 3 of *Fortschrittsberichte der Materialforschung und Werkstofftechnik*. Shaker, Aachen, 1. auflage edition, 2016. ISBN 9783844048094.
- [37] V. A. Dao, V. D. Nguyen, J. Heo, H. Choi, Y. Kim, N. Lakshminarayan, and J. Yi. Effect of $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ flow ratios on properties of amorphous silicon oxide thin films deposited by inductively-coupled plasma chemical vapor deposition with application to silicon surface passivation. *Vacuum*, 84(3):410–414, 2009.
- [38] K. de Bleecker, A. Bogaerts, and W. Goedheer. Modeling of the formation and transport of nanoparticles in silane plasmas. *Physical review. E, Statistical, non-linear, and soft matter physics*, 70(5 Pt 2):056407, 2004.
- [39] A. R. Denaro, P. A. Owens, and A. Crawshaw. Glow discharge polymerization—styrene. *European Polymer Journal*, 4(1):93–106, 1968.
- [40] F. Deschaux-Beaume, T. Cutard, N. Frety, and C. Levailant. Oxidation of a silicon nitride-titanium nitride composite: Microstructural investigations and phenomenological modeling. *Physical Review B*, 85(7):1860–1866, 2002.
- [41] S. C. Deshmukh and E. S. Aydil. Investigation of sio 2 plasma enhanced chemical vapor deposition through tetraethoxysilane using attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(5):2355–2367, 1995.
- [42] S. Dieckhoff. *Elektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur von Alkalihalogenidschichten auf W(110) und deren Veränderung der Elektronenbeschuss*. Diplomarbeit, TU Clausthal, Clausthal, 1991.
- [43] V. M. Donnelly and A. Kornblit. Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(5):050825, 2013.
- [44] I. T. Emesh. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon dioxide using tetraethylorthosilicate (TEOS). *Journal of The Electrochemical Society*, 136(11):3404, 1989.
- [45] G. Ertl and J. Küppers, editors. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH-Verlag, Weinheim, 2 edition, 19785. ISBN 3-527-26056-0.

- [46] F. Bebensee, F. Voigts, and W. Maus-Friedrichs. The adsorption of oxygen and water on ca and cao films studied with mies, ups and xps. 602(9):1622–1630, 2008.
- [47] C. A. Fairley, N. *The casa cookbook: Recipes for XPS Data Processing Pt. 1*. Acolyte Science, 2005.
- [48] T. Fauster, L. Hammer, K. Heinz, and M. A. Schneider. *Oberflächenphysik: Grundlagen und Methoden*. Oldenbourg Verlag, München, 2013. ISBN 9783486856200.
- [49] F. V. Ferreira, W. Franceschi, B. R. C. Menezes, A. F. Biagioni, A. R. Coutinho, and L. S. Cividanes. Synthesis, characterization, and applications of carbon nanotubes. In S. Yaragalla, editor, *Carbon-based nanofillers and their rubber nanocomposites*, pages 1–45. Elsevier, London, 2019. ISBN 9780128132487.
- [50] Florian Voigts. *Wechselwirkung von Wasser, Kohlendioxid und weiteren Gasen mit den Oberflächen von akzeptordotiertem Strontiumtitanat*. Dissertation, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2010.
- [51] F. Fracassi. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of organosilicon thin films from tetraethoxysilane-oxygen feeds. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(9):2636, 1992.
- [52] D. A. Frank-Kamenetskii. *Plasma: The Fourth State of Matter*. Springer US, Boston, MA, 1972. ISBN 9781468418989.
- [53] A. Fridman. *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, 2008. ISBN 9780511546075.
- [54] K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu, and K. Maeda. Silicon dioxide deposition by atmospheric pressure and low-temperature cvd using teos and ozone. *Journal Electrochemical Society*, 137(9):2883–2887, 1990.
- [55] G. Burkhardt. Zusammensetzung, innere Energie und spezifische Wärme der Luft bei hohen Temperaturen. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 3(8-11):603–607, 1948.
- [56] N. Gherardi, S. Martin, and F. Massines. A new approach to SiO₂ deposit using a n₂-SiH₄-N₂O glow dielectric barrier-controlled discharge at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33:104–108, 2000.
- [57] M. Gozzi, D. Iervolino and A. Latini. The thermodynamics of the transformation of graphite to multiwalled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 129(33):10269–10275, 2007.

- [58] H. J. Griesser, editor. *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*. Woodhead Publishing, 2016. ISBN 978-1-78242-453-6.
- [59] J. Günster. *Elektronenspektroskopische Untersuchungen an isolierenden Schichten auf W(110), Al(111) und Si(100)*. Diplomarbeit, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 1996.
- [60] R. Gustus, W. Gruber, L. Wegewitz, U. Geckle, R. Prang, C. Kübel, H. Schmidt, and W. Maus-Friedrichs. Decomposition of amorphous Si_2C by thermal annealing. *Thin Solid Films*, 552:232–240, 2014.
- [61] L. Gyr, F. D. Klute, J. Franzke, and R. Zenobi. Characterization of a nitrogen-based dielectric barrier discharge ionization source for mass spectrometry reveals factors important for soft ionization. *Analytical Chemistry*, 91(10):6865–6871, 2019.
- [62] F. Habraken and A. Kuiper. Silicon nitride and oxynitride films. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 12(3):123–175, 1994.
- [63] I. Haller. Ion-molecule reactions in the silane-ammonia system. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(10):4135–4137, 1990.
- [64] B. F. Hanyaloglu and E. S. Aydil. Low temperature plasma deposition of silicon nitride from silane and nitrogen plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 16:2794–2803, 1998.
- [65] V. V. Hardikar and E. Matijevic. Coating of nanosize silver particles with silica. *Journal of colloid and interface science*, 221(1):133–136, 2000.
- [66] A. Heintz. *Thermodynamik der Mischungen*. Springer Spektrum, Heidelberg, 2017. ISBN 978-3-662-49923-8.
- [67] B. Heinz and H. Morgner. Surface characterization by means of quantitative evaluation of mies data. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 96(1-3):83–95, 1998.
- [68] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher Physik. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2. Auflage edition, 1994. ISBN 9783519130475.
- [69] S. E. Hicks, S. K. Murad, I. Sturrock, and C. Wilkinson. Improving the resistance of PECVD silicon nitride to dry etching using an oxygen plasma. *Microelectronic Engineering*, 35(1-4):41–44, 1997.

- [70] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, and J. A. Yarmoff. Microscopic structure of the SiO_2/Si interface. *Physical Review B*, 38(9):6084–6096, 1988.
- [71] R. Hippler, editor. *Low temperature plasmas*. Wiley-VCH, Weinheim, 2., rev. and enl. ed. edition, 2008. ISBN 9783527406739.
- [72] G. Hollinger. Structures chimique et electrique de l'interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$. *Applications of Surface Science*, (8):318–336, 1981.
- [73] G. Hollinger and F. J. Himpsel. Probing the transition layer at the $\text{SiO}_2\text{-Si}$ interface using core level photoemission. *Applied Physics Letters*, 44(1):93–95, 1984.
- [74] G. Hollinger and F. J. impsel. Multiple-bonding configurations for oxygen on silicon surfaces. *Physical Review B*, 28(6):3651–3653, 1983.
- [75] R. Holm and S. Storp. ESCA: Eine Methode zur Bestimmung von Elementen und ihren Bindungszuständen in der Oberfläche von Festkörpern. *Fresenius' Zeitschrift fr Analytische Chemie*, 290(4):273–288, 1978.
- [76] A. A. Howling, C. Hollenstein, and P.-J. Paris. Direct visual observation of powder dynamics in rf plasma-assisted deposition. *Journal of Applied Physics*, 59(12):1409–1411, 1991.
- [77] A. A. Howling, C. Courteille, J.-L. Dorier, L. Sansonnens, and C. Hollenstein. From molecules to particles in silane plasmas. *Pure and Applied Chemistry*, 68(5):1017–1022, 1996.
- [78] H. Ibach. *Physics of Surfaces and Interfaces*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006. ISBN 9783540347095.
- [79] T. Ichihara and K. Aizawa. 1/f noise in $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ thin films as novel thermistor materials for micro-machined Ir sensors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230:1345–1348, 1998.
- [80] A. M. Ignatov. Basics of dusty plasma. *Plasma Physics Reports*, 31(1):46–56, 2005.
- [81] F. Jahan and B. E. Smith. Investigation of solar selective and microstructural properties of molybdenum black immersion coatings on cobalt substrates. *Journal of Materials Science*, 27(3):625–636, 1992.
- [82] U. Jansen, R. and Osterwalder, S. Q. Wang, M. Burnett, and H. W. Lim. Photoprotection: part ii. sunscreen: development, efficacy, and controversies. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 69(6):867.e1–14; quiz 881–2, 2013.

- [83] C. Jiménez, J. Perrie're, I. Vickridge, J. P. Enard, and J. M. Albella. Transformation of silicon nitride in oxygen plasma. *Surface and Coatings Technology*, 45(1-3):147–154, 1991.
- [84] S. R. Kaluri and D. W. Hess. Nitrogen incorporation in thin silicon oxides in a N_2O plasma. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(2):662, 1998.
- [85] K. Kashiwagi. Hybrid films formed from hexamethyldisiloxane and SiO by plasma process. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(8):1803–1807, 1991.
- [86] I. Kato, K. Numada, and Y. Kiyota. Oxidation properties of silicon nitride thin films fabricated by double tubed coaxial line type microwave plasma chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(Part 1, No. 8):1401–1405, 1988.
- [87] E. N. Kaufmann, editor. *Characterization of Materials*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2002. ISBN 0471266965.
- [88] G. P. Kennedy, S. Taylor, W. Eccleston, W. M. Arnoldbik, and F. Habraken. Physical and electrical characterisation of oxynitride films produced by plasma oxidation of deposited silicon nitride layers. *Microelectronic Engineering*, 28(1):141–144, 1995.
- [89] G. P. Kennedy, O. Buiiu, and S. Taylor. Oxidation of silicon nitride films in an oxygen plasma. *Journal of Applied Physics*, 85(6):3319–3326, 1999.
- [90] H. Kersten, H. Steffen, and J. F. Behnke. Investigations on plasma-assisted surface cleaning of aluminum contaminated with lubricants. *Surface and Coatings Technology*, 86-87:762–768, 1996.
- [91] Keyence Corporation, editor. *Datenblatt: 3D Laser Scanning Micoscope VK-X100/x200 Series*. 2011.
- [92] D.-J. Kim and K.-S. Kim. Analysis on nanoparticle growth by coagulation in silane plasma reactor. *AIChE Journal*, 48(11):2499–2509, 2002.
- [93] R. Kling. *Untersuchungen an hocheffizienten Excimerentladungslampen*. Dissertation, Aachen, 1998.
- [94] J. Kluge. *Oberflächenanalyse mit Rasterkraft- (AFM) und Rastertunnelmikroskop (STM)*. Masterarbeit, Universität Stuttgart, 2016.
- [95] U. Kogelschatz. Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1):1–46, 2003.

- [96] W. Kollenberg. *Technische Keramik: Grundlagen - Werkstoffe - Verfahrenstechnik*. Oldenbourg Industrieverlag, Essen, 2010. ISBN 9783802729560.
- [97] G. Kovačević and B. Pivac. Reactions in silicon-nitrogen plasma. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 19(5):3826–3836, 2017.
- [98] S. Krischok, J. A. Schaefer, O. Höfft, and V. Kempter. Lithium adsorption on TiO_2 : studies with electron spectroscopies (MIES and UPS). *Surface and Interface Analysis*, 37(1):83–89, 2005.
- [99] M. Kurahashi and Y. Yamauchi. Metastable deexcitation spectroscopy study of oxygen adsorption on polycrystalline titanium surface. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 17(3):1047–1052, 1999.
- [100] L. Klarhöfer. *Elektronenspektroskopische Untersuchungen an funktionalisiertem Holz und Holzbestandteilen*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Clausthal, 2009.
- [101] P.-O. Larsson, A. Andersson, L. Wallenberg, and B. Svensson. Combustion of CO and toluene; characterisation of copper oxide supported on titania and activity comparisons with supported cobalt, iron, and manganese oxide. *Journal of Catalysis*, 163(2):279–293, 1996.
- [102] D. Leinen, G. Lassaletta, A. Fernández, A. Caballero, A. R. González-Elipe, J. M. Martín, and B. Vacher. Ion beam induced chemical vapor deposition procedure for the preparation of oxide thin films. II. preparation and characterization of $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(5):2842–2848, 1996.
- [103] O. Leroy, G. Gousset, L. L. Alves, J. Perrin, and J. Jolly. Two-dimensional modelling of - radio-frequency discharges for a-Si:H deposition. *Plasma Sources Science and Technology*, 7(3):348–358, 1998.
- [104] W.-S. Liao, C.-H. Lin, and S.-C. Lee. Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature. *Applied Physics Letters*, 65(17):2229–2231, 1994.
- [105] M. Marschewski. *Elektronenspektroskopische Untersuchungen an organischen Oberflächen*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2016.
- [106] L. Maechler, C. Sarra-Bournet, P. Chevallier, N. Gherardi, and G. Laroche. Anti-fog layer deposition onto polymer materials: A multi-step approach. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31(1):175–187, 2011.

- [107] Mahajan, A. M., Patil, L. S., and Gautam, D. K. Influence of process parameters on the properties of teos-pecvd-grown SiO_2 films. 188-189:314–318, 2004.
- [108] M. Martin and G. Cunge. Surface roughness generated by plasma etching processes of silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 26(4):1281, 2008.
- [109] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, and N. Gherardi. Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology: Status and challenges for thin film deposition. *Plasma Processes and Polymers*, 9(11-12):1041–1073, 2012.
- [110] S. Masuda, H. Hayashi, and Y. Harada. Spatial distribution of the wave functions of a graphite surface studied by use of metastable-atom electron spectroscopy. *Physical Review B*, 42(6):3582–3585, 1990.
- [111] R. Matero, M. Ritala, M. Leskelä, T. Salo, J. Aromaa, and O. Forsén. Atomic layer deposited thin films for corrosion protection. *Le Journal de Physique IV*, 9(8):493–499, 1999.
- [112] W. Maus-Friedrichs, M. Wehrhahn, S. Dieckhoff, and V. Kempter. Coadsorption of cs and hydrogen an w(110) studied with metastable impact electron spectroscopy. *Surface Science*, 237:257–265, 1990.
- [113] W. Maus-Friedrichs, S. Dieckhoff, and V. Kempter. Alkali-metal-affected adsorption of CO on W(110) studied with metastable impact electron spectroscopy. *Surface Science*, 249:149–158, 1991.
- [114] T. Mayer. *Oxidation von Si(100) und Adsorption von C60-Molekülen auf Silizium: Untersuchungen mit MIES, UPS, XPS und LEED*. Diplomarbeit, TU Clausthal, Clausthal, 1995.
- [115] G. E. McGuire, S. Hofmann, and B. D. Sartwell. *Metallurgical Coatings and Thin Films 1992*. Elsevier Science, Burlington, 1992. ISBN 9780444899002.
- [116] A. Meiners, M. Leck, and B. Abel. Multiple parameter optimization and spectroscopic characterization of a dielectric barrier discharge in N_2 . *Plasma Sources Science and Technology*, 18(4), 2009.
- [117] D. Merche, N. Vandencastele, and F. Reniers. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. *Thin Solid Films*, 520(13):4219–4236, 2012.
- [118] M. Metzler and R. Patel. Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of silicon dioxide using oxford instruments system 100pecvd. *SCN tooldata, ScholarlyCommons*, 34, 2017.

- [119] T. Mizokuro, K. Yoneda, Y. Todokoro, and H. Kobayashi. Mechanism of low temperature nitridation of silicon oxide layers by nitrogen plasma generated by low energy electron impact. *Journal of Applied Physics*, 85(5):2921–2928, 1999.
- [120] C.-E. Morosan. The preparation, characterization and applications of silicon nitride thin films. *Thin Solid Films*, 65(2):171–208, 1980.
- [121] F. d. B. Mota, J. F. Justo, and A. Fazzio. Structural properties of amorphous silicon nitride. *Physical Review B*, 58(13):8323–8328, 1998.
- [122] S. Mukhopadhyay and S. Ray. Silicon rich silicon oxide films deposited by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition method: Optical and structural properties. *Applied Surface Science*, 257(23):9717–9723, 2011.
- [123] G. Nageswaran, L. Jothi, and S. Jagannathan. Plasma assisted polymer modifications. In M. Mozetič, P. Špatenka, P. K. M., S. Thomas, and U. Cvelbar, editors, *Non-thermal plasma technology for polymeric materials*, pages 95–127. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2019. ISBN 9780128131527.
- [124] K. Nakamura, Y. Yamaguchi, K. Yokoyama, K. Higashida, H. Ohmi, H. Kakiuchi, and K. Yasutake. Room-temperature formation of low refractive index silicon oxide films using atmospheric-pressure plasma. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 11(4):2851–2855, 2011.
- [125] M. Nakaya, A. Uedono, and A. Hotta. Recent progress in gas barrier thin film coatings on pet bottles in food and beverage applications. *Coatings*, 5(4):987–1001, 2015.
- [126] C. Nessim, M. Boulos, and U. Kogelschatz. In-flight coating of nanoparticles in atmospheric-pressure dbd torch plasmas. *The European Physical Journal Applied Physics*, 47(2):22819, 2009.
- [127] O. Höfft. *Untersuchungen von Prozessen an molekularen Oberflächen mit Methoden der Oberflächenphysik*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, Clausthal, 2006.
- [128] H. Okamoto. C-Ti (carbon-titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 19(1):89, 1998.
- [129] A. Ozkan, T. Dufour, T. Silva, N. Britun, R. Snyders, A. Bogaerts, and F. Reniers. The influence of power and frequency on the filamentary behavior of a flowing DBD—application to the splitting of CO₂. *Plasma Sources Science and Technology*, 25(2):025013, 2016.

- [130] S. W. Paddock. Confocal laser scanning microscopy. *BioTechniques*, 27(5):992–6, 998–1002, 1004, 1999.
- [131] E. R. Parra. XPS structure analysis of TiN/TiC bilayers produced by pulsed vacuum discharge. *Dyna*, 77(163):64–74, 2010.
- [132] H. C. Perrin, J. Sources and growth of particles. In A. Bouchoule, editor, *Dusty plasmas*, pages 77–179. Wiley, Chichester, 1999. ISBN 0471973866.
- [133] P. Post and A. P. Weber. Beschichtung von gasgetragenen Nanopartikeln mit SiO₂ mithilfe eines plasma-unterstützten CVD-Prozesses bei Umgebungsbedingungen. *Chemie Ingenieur Technik*, 90(4):443–450, 2018.
- [134] P. Post, N. Jidenko, A. P. Weber, and J.-P. Borra. Post-plasma siox coatings of metal and metal oxide nanoparticles for enhanced thermal stability and tunable photoactivity applications. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 6(5), 2016.
- [135] P. Post, L. Wurlitzer, W. Maus-Friedrichs, and A. P. Weber. Characterization and applications of nanoparticles modified in-flight with silica or silica-organic coatings. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 8(7), 2018.
- [136] C. J. Powell and A. Jablonski. Progress in quantitative surface analysis by x-ray photoelectron spectroscopy: Current status and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178-179:331–346, 2010.
- [137] H. Puliyalil and U. Cvelbar. Selective plasma etching of polymeric substrates for advanced applications. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 6(6), 2016.
- [138] F. i. Q, A. Moiseev, J. Deubener, and A. Weber. Thermostable photocatalytically active TiO₂ anatase nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(3):1325–1334, 2011.
- [139] S. I. Raider. Surface oxidation of silicon nitride films. *Journal of The Electrochemical Society*, 123(4):560, 1976.
- [140] R. B. Rakhi. Preparation and properties of manipulated carbon nanotube composites and applications. In Inamuddin, A. Khan, A. M. Asiri, and M. Jawaid, editors, *Nanocarbon and its composites*, Woodhead Publishing series in composites science and engineering, pages 489–520. Woodhead Publishing and imprint of Elsevier, Duxford, United Kingdom, 2019. ISBN 9780081025093.
- [141] G. C. D. Richard, D. V. Tsu, S. Y. Lin, and R. J. Markunas. Deposition of silicon dioxide and silicon nitride by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(3):681–688, 1986.

- [142] J. R. Roth. *Industrial plasma engineering: Vol. 2: Applications to nonthermal plasma processing*. Institute of Physics Pub, Bristol, 2001. ISBN 0750305444.
- [143] K. Rügner, R. Reuter, D. Ellerweg, T. d. los Arco, A. v. Keudell, and J. Benedikt. Insight into the reaction scheme of SiO₂ film deposition at atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers*, 10(12):1061–1073, 2013.
- [144] K. Rügner, R. Reuter, D. Ellerweg, T. de los Arcos, A. von Keudell, and J. Benedikt. Insight into the reaction scheme of SiO₂ film deposition at atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers*, 10(12):1061–1073, 2013.
- [145] D. M. Sanders, R. L. Boxman, and P. J. Martin. *Handbook of vacuum arc science and technology: Fundamentals and applications*. Materials science and process technology series. Electronic materials and process technology. Noyes Publications, Park Ridge, N.J., U.S.A, 2010. ISBN 9781591240983.
- [146] K. Schmidt-Szalowski, Z. Rżanek-Boroch, J. Sentek, Z. Rymuza, Z. Kusznierevicz, and M. Misiak. *Plasmas and Polymers*, 5(3/4):173–190, 2000.
- [147] A. Schütze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks. The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources - plasma science, IEEE transactions on. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26(6), 1998.
- [148] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26(6):1685–1694, 1998.
- [149] J. M. Shaw. *Polymers for electronic and photonic applications*. Acad. Press, Boston, 1993. ISBN 0127625402.
- [150] C. J. R. Sheppard and A. Choudhury. Image formation in the scanning microscope. *Optica Acta: International Journal of Optics*, 24(10):1051–1073, 1977.
- [151] W. Siemens. Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen. *Annalen der Physik und Chemie*, 178(9):66–122, 1857.
- [152] M. Skocaj, M. Filipic, J. Petkovic, and S. Novak. Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? *Radiology and oncology*, 45(4):227–247, 2011.
- [153] A. Sonnenfeld, T. M. Tun, L. Zajíčková, K. V. Kozlov, H.-E. Wagner, J. F. Behnke, and R. Hippler. *Plasmas and Polymers*, 6(4):237–266, 2001.
- [154] P. Soukiassian, M. H. Bakshi, Z. Hurych, and T. M. Gentle. Electronic properties of O₂ on Cs or na overlayers adsorbed on Si(100)21 from room temperature to 650°C. *Physical Review B*, 35(8):4176–4179, 1987.

- [155] P. R. Stracke. *Elektronenspektroskopische Untersuchungen der Metalladsorption auf MgO*. Dissertation, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2000.
- [156] U. Stroth. *Plasmaphysik: Phänomene, Grundlagen, Anwendungen*. Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 2011. ISBN 9783834816153.
- [157] T. Takamatsu, K. Uehara, Y. Sasaki, H. Miyahara, Y. Matsumura, A. Iwasawa, N. Ito, T. Azuma, M. Kohno, and A. Okino. Investigation of reactive species using various gas plasmas. *RSC Adv*, 4(75):39901–39905, 2014.
- [158] J. A. Taylor, G. M. Lancaster, A. Ignatiev, and J. W. Rabalais. Interactions of ion beams with surfaces. reactions of nitrogen with silicon and its oxides. *The Journal of Chemical Physics*, 68(4):1776–1784, 1978.
- [159] A. Teleki, B. Buesser, M. C. Heine, F. Krumeich, M. K. Akhtar, and S. E. Pratsinis. Role of gas–aerosol mixing during in situ coating of flame-made titania particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(1):85–92, 2009.
- [160] R. Thyen, A. Weber, and C.-P. Klages. Plasma-enhanced chemical-vapour-deposition of thin films by corona discharge at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, 97(1):426–434, 1997.
- [161] R. Thyen, K. Höpfner, N. Kläke, and C.-P. Klages. Cleaning of silicon and steel surfaces using dielectric barrier discharges. *Plasmas and Polymers*, 5(2):91–102, 2000.
- [162] L. Tonks and I. Langmuir. Oscillations in ionized gases. *Physical Review*, 33(2):195–210, 1929.
- [163] S. Tougaard. Surface nanostructure determination by x-ray photoemission spectroscopy peak shape analysis. *Journal of Vacuum Science Technology A*, 14(3):1415–1423, 1996.
- [164] K. Trampert. *Ladungstransportmodell dielektrisch behinderter Entladungen*. Dissertation, Karlsruhe, 2009.
- [165] S. Tümmel, N. Mertens, J. Wang, and W. Viöl. Low temperature plasma treatment of living human cells. *Plasma Processes and Polymers*, 4(S1):S465–S469, 2007.
- [166] G. Turban. Basic phenomena in reactive low pressure plasmas used for deposition and etching-current status. *Pure and Applied Chemistry*, 56(2):215–230, 1984.

- [167] M. Unseld, C. Szepanski, A. Lindermeir, W. Maus-Friedrichs, and S. Dahle. Desulfurization of biogas via dielectric barrier discharges. *Chemical Engineering & Technology*, 40(2):333–339, 2017.
- [168] A. Usenko and J. Senawiratne. Silicon nitride surface conversion into oxide to enable hydrophilic bonding. ECS Transactions, pages 475–483. ECS, 2010.
- [169] A. Vesel, I. Junkar, U. Cvelbar, J. Kovac, and M. Mozetic. Surface modification of polyester by oxygen- and nitrogen-plasma treatment. *Surface and Interface Analysis*, 40(11):1444–1453, 2008.
- [170] M. Vormoor. *Untersuchungen zur Superhydrophilie von Titandioxid-Beschichtungen*. PhD thesis, Göttingen, 2009.
- [171] W. Maus-Friedrichs. *Charakterisierung der elektronischen Struktur von Alkalischichten und Alkali-Gas-Koadsorbent-Systemen auf W(110)*. Habilitationsschrift, TU Clausthal, Clausthal, 2004.
- [172] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, and J. F. Behnke. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. *Vacuum*, 71(3):417–436, 2003.
- [173] L. J. Ward, W. C. E. Schofield, J. P. S. Badyal, A. J. Goodwin, and P. J. Merlin. Atmospheric pressure glow discharge deposition of polysiloxane and SiO_x films. *Langmuir*, 19(6):2110–2114, 2003.
- [174] R. Wascher, G. Avramidis, U. Vetter, R. Damm, F. Peters, H. Militz, and W. Viöl. Plasma induced effects within the bulk material of wood veneers. *Surface and Coatings Technology*, 259:62–67, 2014.
- [175] R. Wascher, N. Schulze, G. Avramidis, H. Militz, and W. Viöl. Increasing the water uptake of wood veneers through plasma treatment at atmospheric pressure. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72(5):685–687, 2014.
- [176] J. J. Weimer. X-ray photoelectron spectroscopy. In E. N. Kaufmann, editor, *Characterization of Materials*, volume 6, pages 1493–1535. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2002. ISBN 0471266965.
- [177] T. Weißgräber, T. Schubert, P. Quadbeck, and B. Kieback. Titan und Titanlegierungen in der Pulvermetallurgie: Trends und Perspektiven. In H. Kolaska, editor, *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis*, volume 28, pages 249–274. Heimdall-VERlag, Hagen, 2012.
- [178] J. G. White and W. B. Amos. Confocal microscopy comes of age. *Nature*, 328(6126):183–184, 1987.

- [179] B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl, and H. Haberland. Singlet to triplet conversion of metastable He atoms during deexcitation at a Cs-covered surface. *Physical Review Letters*, 55(6):611–614, 1985.
- [180] D. N. Wright, E. S. Marstein, A. Rognmo, and A. Holt. Plasma-enhanced chemical vapour-deposited silicon nitride films; the effect of annealing on optical properties and etch rates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(9):1091–1098, 2008.
- [181] A. M. Wrobel, I. Blaszczyk-Lezak, P. Uznanski, and B. Glebocki. Silicon carbonitride SiC) films by remote hydrogen microwave plasma CVD from tris(dimethylamino)silane as novel single-source precursor. *Chemical Vapor Deposition*, 16(7-9):211–215, 2010.
- [182] K. Yamada, T. Sugiman, T. Ikari, I. Yokoh, M. Naitoh, and S. Nishigaki. Sodium-assisted nitrogen adsorption on Si(001) surfaces at room temperature studied by metastable de-excitation spectroscopy. *Surface Science*, 507-510:207–212, 2002.